G. GIANFRANCESCHI

La
Fisica dei Corpuscoli

TERZA EDIZIONE

UNIVERSITÀ GREGORIANA
120 - Via del Seminario - Roma 19

Questi brevi capitoli che riassumono le ultime conquiste nei problemi più importanti della fisica contemporanea, e che fin dalla prima edizione hanno trovato così cortese accoglienza tra gli studiosi, escono ora in una terza edizione nella quale ho aggiunto alcune nuove questioni di fisica teorica e ho introdotto i risultati nuovi delle questioni già trattate nelle edizioni precedenti.

Il libro non ha altra pretesa che di introdurre *gli studiosi di filosofia naturale nei problemi più moderni e più profondi della fisica.*

Roma, Università Gregoriana, aprile 1926.

G. GIANFRANCESCHI.

INDICE

I. — Note storiche sulle teorie della costituzione dei corpi.

1. — **Periodo antico.** — Le più antiche memorie che ci ricordi la storia circa lo studio della natura dei corpi risalgono ai filosofi Ionici.

Il primo di questi, TALETE di Mileto (640 a. C. - 550) aveva imparato in Egitto, dove i suoi interessi commerciali lo conducevano, ad occuparsi d'astronomia e di filosofia naturale. Ritenevano generalmente i corpi essere formati da una stessa materia comune, ma variamente disposta per densità o rarità. Non convenivano però nell'assegnare quale fosse questa materia universale. Così TALETE diceva tutto esser fatto di *acqua*; ANASSIMENE tutto di *aria;* ERACLITO tutto di fuoco.

Era la prima forma che assumeva il concetto della materia una, universale, concetto che sorgeva quasi spontaneo nella mente dei primi filosofi.

Ma quella concezione era troppo rudimentale, si riconobbe che non si poteva parlare soltanto di corpi elementari. Bisognava spiegare il trasformarsi dei corpi e per questo era necessario ammettere in essi princípi diversi. Secondo FERECIDE alla formazione dei corpi concorrono tre elementi: *Giove, Terra, Saturno*, ossia *aria, terra, tempo*. È notevole che il *tempo* fosse considerato come un elemento, assimilandolo così ad un costitutivo materiale: certo doveva essere una causa agente sulla trasformazione dei corpi.

Ma i tre elementi di FERECIDE cedettero presto il loro posto ai quattro di EMPEDOCLE: l'*aria*, l'*acqua*, la *terra*, il *fuoco*, che regnarono come tali nella mente dei filosofi per

più di venti secoli (1). Però, la fortuna che essi ebbero, si deve, più che ad altro, al valore che diede loro le considerazioni del grande ARISTOTELE che, come mente filosofica, non ha forse avuto l'eguale nel mondo.

ARISTOTELE attribuiva a quegli elementi alcune proprietà speciali che li accompagnavano, e riconosceva nei corpi un doppio principio materiale e formale. Il secondo è quello che costituisce il corpo nella sua natura. Gli elementi materiali di ARISTOTELE sono tramontati al sorgere delle nuove conoscenze sulla materia, ma i suoi princípi filosofici sulla natura dei corpi non tramontano.

Nel secolo quinto a. C. si fondava in Tracia una vera *Scuola di filosofia naturale* nella quale si cercava di esporre la struttura dei corpi e dar ragione delle loro proprietà e delle loro trasformazioni. Questa scuola diceva tutti i corpi essere costituiti da corpuscoli primordiali indivisibili e perciò *atomi*, infiniti in numero, ingeniti, incorruttibili, di forme diverse e agitati in un perpetuo moto. Il fondatore di questa vera Scuola atomistica fu LEUCIPPO cui tennero dietro DEMOCRITO ed EPICURO.

Una esposizione completa della teoria di questi filosofi ci venne tramandata da TITO LUCREZIO CARO nel suo poema didascalico *De Rerum Natura*. Eccone i punti principali.

I corpi sono composti di materia e di vuoto. La materia è formata di atomi. Gli atomi sono *eterni* (2), esistevano prima che i corpi fossero formati, restano dopo il loro disfacimento, sono *invisibili* come è invisibile il vento e l'odore; sono *continui* ed *impenetrabili;* i corpi no, perchè sono formati di *atomi* e di *vuoto*, se il vuoto non vi fosse, non vi sarebbe moto. Gli atomi sono *indistruttibili*, nessuna forza naturale nè interna nè esterna può dissolverli; sono *immutabili* e conservano sempre la loro natura, la loro forma; *indivisibili* perchè minimi nella dimensione e perchè non contengono il vuoto nè constano di più parti. Non sono tutti

(1) Il primo che ripudiasse veramente gli elementi di Aristotele fu il BOYLE (1626-1691) che nella sua opera *Chemista scepticus* (1661) diede di *elemento* un concetto conforme a quello che oggi abbiamo.

(2) T. LUCREZIO CARO, *De Rerum Natura*, libro 1, verso 156, e segg.

della stessa natura come volevano ERACLITO e ANASSIMENE, nè di sole quattro sostanze come sostenne EMPEDOCLE, perchè non potrebbero dar luogo all'infinita varietà di corpi esistenti.

I corpi stessi che noi conosciamo non sono ciascuno costituiti da una sola specie di corpuscoli primordiali, ma da varie specie di elementi variamente connessi. Nello stesso modo con cui le lettere stesse variamente disposte formano parole diverse che significano tutte le cose, e compongono frasi, versi, poemi, così gli atomi diversi compongono tutta la varietà delle cose e producono i fenomeni svariati.

Gli atomi sono in *perpetuo moto* (1) tanto prima di unirsi a formare i corpi, quanto nei corpi stessi; e perciò anche nell'interno dei corpi è il vuoto. Questo continuo moto permette il modificarsi delle cose e il formarsi di nuovi corpi e il disfarsi di altri. Tre specie di moto si possono dare negli atomi: un moto *discendente* e questo è dovuto alla gravità di essi, un moto *ascendente* prodotto dall'urto con altri elementi, un moto *obliquo* provocato da una inclinazione che accompagna gli atomi e che può venire da varie cause perturbatrici.

Questo moto laterale è quello che permette agli atomi di unirsi ad altri per formare i corpi.

La velocità (2) con cui gli atomi si muovono è grandissima. È molto più grande che quella della luce che ci viene dal sole, e del calore, e del vapore da esso provocato, perchè luce e calore si muovono in mezzo ai corpi, mentre gli elementi della materia si muovono nel vuoto; così nel tempo in cui la luce del sole attraversa i cieli per giungere a noi, gli atomi possono compiere uno spazio molte volte più grande.

Quanto alla *forma degli atomi* essi sono così svariati come sono le cose. E anche quelli che hanno la stessa natura possono differire tra loro come differiscono tra loro gli uomini o le cose della stessa specie.

(1) *O. c.*, l. 2, v. 62 e segg.

(2) *O. c.*, l. 2, v. 160 e segg.

Possono essere rotondi o no, con angoli più o meno acuti, con uncini più o meno rigidi; quelli che più facilmente si muovono, tendono più al rotondo, quelli che al tatto o al gusto sono sgraditi hanno spigoli od uncini taglienti. Così le azioni varie che si esercitano sui corpi dipendono dalla forma degli atomi e dal loro modo di presentarsi.

Il *numero delle forme* (1) che possono avere gli atomi è *finito*, ma in ciascuna forma il numero degli atomi è *infinito*.

Dei corpi esistenti *nessuno è costituito di atomi di una sola specie*, ogni cosa è il risultato di varie specie di atomi variamente connessi. L'immensa varietà dei corpi non dipende dal numero delle specie diverse di atomi. Anche con un piccolo numero di specie si possono costruire un numero grandissimo di corpi diversi. Come con poche lettere dell'alfabeto si possono formare una così grande varietà di parole che significano il cielo, la terra, il mare, il sole, le biade, gli animali e tutti i corpi e tuttte le loro varietà, così avviene per gli atomi che possono aggrupparsi in un numero quasi infinito di modi (2). Però non tutti gli atomi possono aggrupparsi in tutti i modi, altrimenti si vedrebbero mostri di ogni genere.

Le qualità che noi troviamo nei corpi non sono inerenti all'atomo. L'atomo non è *colorato*, non ha *sapore* nè *odore*, nè *senso*, ma può formare cose che hanno colore, sapore, senso e anche vita. Il *colore* per es. proviene dal vario modo in cui la luce colpisce l'atomo; però ogni atomo può presentarsi in tutti i colori al variare del modo con cui è colpito dalla luce, la possibilità dipende dalla forma dell'atomo per cui alcuni colori riescono possibili, altri no.

Questa è la sostanza della costituzione atomica dei corpi come viene esposta da LUCREZIO nei primi due libri del suo poema.

Gli studiosi che seguirono nell'antichità e nel Medio Evo non introdussero niente di nuovo nel lato fisico del problema,

(1) *O. c.*, l. 2, 479 e segg.
(2) *O. c.*, l. 1, v. 830 e segg.

ma ne considerarono piuttosto il lato metafisico. I naturalisti che coltivarono l'esperienza si limitavano alle ricerche di *alchimia* e di *iatrochimia*.

2. — **Periodo medio.** — Solo verso la fine del periodo del Rinascimento il problema degli elementi dei corpi tornò ad occupare la mente degli studiosi. BACONE lord VERULAMIO (1561-1626), DESCARTES (1596-1650), GASSENDI (1592-1655) e NEWTON (1642-1727) tornarono a parlare dei principi dei corpi. DESCARTES ammise la divisibilità in infinito della materia e l'esistenza dei corpuscoli primi, negò invece l'esistenza della gravità nei corpuscoli e del vuoto nei corpi.

GASSENDI ammise il vuoto nei corpi e l'inerzia. NEWTON tornò più intieramente alla teoria atomica degli antichi. GASSENDI e NEWTON concedevano agli atomi alcune forze proprie, ciò che non avevano ammesso gli altri che riconoscevano negli atomi il solo moto locale e le forze che lo provocavano.

Da allora si può asserire che non vi fu più studioso di filosofia naturale che non si occuppasse della costituzione dei corpi.

Gli *Atomisti* si divisero in tre scuole secondo le proprietà che assegnavano ai primi elementi della materia: ecco i punti di separazione:

a) gli atomi sono tutti di una stessa specie a qualunque corpo appartengono, non posseggono forze proprie, si muovono ma solo per effetto di forze esterne;

b) gli atomi variano col variare dei corpi elementari, sono dotati di moto e di forze motrici;

c) gli atomi sono di tante specie quanti sono i corpi elementari, ma posseggono oltre le forze motrici anche molte delle proprietà che riscontriamo nei corpi, e in particolare le forze di affinità.

Quest'ultima forma di teoria atomica è quella che fu detta *atomismo dinamico*, sostenuta da GASSENDI e da NEWTON, e che più si avvicina al concetto che abbiamo anche oggi dell'atomo.

Accanto a queste scuole atomistiche ne sorsero altre che negavano una natura veramente materiale ai princípi

elementari dei corpi. Questi elementi dei corpi sarebbero dei punti inestesi, centri di forze senza un vero nucleo materiale. Così gli elementi della materia e quindi dei corpi sarebbero soltanto delle forze concentrate in punti geometrici mobili. Questa scuola ebbe perciò il nome di *Dinamismo*.

I più noti *dinamisti* furono il LEIBNITZ (1646-1716) e il BOSCOWICH (1711-1787).

I princípi elementari della materia secondo il LEIBNITZ sono le *monadi* « *entelechiae* » ossia forme sostanziali semplici, inestese infinite di numero, incorruttibili, diverse di specie. Ma egli propone questo modello piuttosto come una costruzione fantastica della materia che come una vera teoria, e lo esprime nella sua famosa lettera a PFAFF in cui dice apertamente che i filosofi si divertono in queste concezioni, e nel formare ipotesi esercitano le forze del loro ingegno.

Le monadi di WOLF sono dotate di forze di moto di attrazione e di ripulsione; fra le monadi esiste il vuoto.

Per il BOSCOWICH i princípi elementari della materia sono proprio punti geometrici, centri di forze, indivisibili, lontani fra loro perchè se si toccassero già non sarebbero più punti ma un punto solo. A piccole distanze si attirano, a distanze maggiori si respingono, ma a grandi distanze le forze sono sempre attrattive. La varia posizione relativa di questi punti forma prima i corpi elementari e poi i corpi di maggior mole; come se si avessero linee di punti disposti in forma di lettere, e di queste lettere fossero composte parole, e libri e biblioteche

Anche KANT fu dinamista, le sue monadi hanno forze attrattive e ripulsive, forze plastiche ed architettoniche, agiscono per un fine quindi hanno in certo modo senso e intelletto.

Altri filosofi trascendentali come lo SCHELLING e lo SCHOPPENHAUER non ammisero alcun substrato della materia, ma soltanto forze agenti con continuità.

3. — **Periodo moderno.** — Con BOYLE (1626-1691) si può dire che cominciasse un periodo storico nuovo

nello studio della costituzione dei corpi; uno studio che voleva avere un solido fondamento sperimentale, come il BOYLE esponeva nel suo lavoro « *Preliminary discourse* » che è tutto un programma scientifico di ricerche.

Fu egli il primo a rifiutare il concetto di elemento che si era conservato fin allora dai tempi dei filosofi greci. Gli *elementi* secondo il BOYLE (1) sono i costituenti indecomponibili dei corpi. Distinse i composti chimici dai miscugli; nei composti le proprietà del corpo sono affatto diverse da quelle degli elementi che lo formarono. Queste composizioni avvengono nelle ultime particelle dei corpi, e se sopra un corpo agisce un'altra sostanza i cui elementi hanno maggiore affinità con alcune di quelle del primo corpo, questo si decompone. Ammise che gli elementi fossero in numero grande, ma insieme asserì che si doveva poter risalire ad una forma unica di materia primordiale (2).

Il BOYLE era stato preceduto in concezioni analoghe dal JUNGIUS (1587-1657) di Amburgo, ma gli studi di questo erano passati inosservati.

Il JUNGIUS e il BOYLE furono dei veri precursori. Allora nello studio dei fenomeni chimici regnava la teoria del *flogisto* che deviò per molto tempo, anche per la maggior parte del secolo decimottavo, le ricerche scientifiche. Il LAVOISIER (1743-1794) a cui si deve la scomparsa del flogisto accettò i concetti del BOYLE sugli elementi e sulla costituzione corpuscolare della materia.

Il vero fondatore della moderna *teoria atomica* fu però il DALTON (1766-1844). Il LAVOISIER, il RICHTER, il PROUST avevano già formulato le leggi fondamentali delle composizioni chimiche; i primi lavori del DALTON sull'analisi dei gas lo condussero ad ammettere la *legge delle proporzioni multiple*. Queste leggi conducevano troppo bene ai concetti della nuova teoria atomica perchè potessero sfuggire ad un osservatore come DALTON.

Egli elaborò la nuova teoria nei primi anni del secolo scorso, ne espose i primi concetti a Manchester nel 1803, ma

(1) Nel suo lavoro *Chemista scepticus* pubblicato nel 1661.

(2) Vedi il suo scritto *Origin of Formes and Qualities according to the Corpuscolar Phylosophy*.

soltanto nel 1808 ne pubblicò l'edificio completo nella sua opera « *New System of chemical Philosophy* ».

Tutta la sua teoria poggia su questi due principi fondamentali:

a) Gli elementi sono costituiti di atomi omogenei e di peso costante.

b) I corpi composti sono costituiti di atomi di diversi elementi, secondo rapporti numerici semplici

Lo sforzo maggiore del DALTON e dei chimici che lo seguirono divenne allora la ricerca dei *pesi atomici relativi*. Essi si deducevano dai rapporti in peso degli elementi che concorrevano a costituire un determinato composto, partendo sempre dalle ipotesi più semplici, per es. che gli elementi si cambiassero atomo ad atomo, oppure un atomo di uno con due dell'altro, e non ricorrendo a combinazioni più complesse se non quando una più semplice non fosse possibile.

La teoria atomica si andò da allora rapidamente perfezionando e completando per l'opera di tutti i chimici più illustri, e vi contribuì specialmente la famosa *ipotesi* di AVOGADRO (1776-1856) che acquistò più tardi il valore di una vera legge. AVOGADRO la enunciò fin dal 1811 ma non ne fu compresa subito l'importanza. Egli chiamò *molecole* le ultime particelle dei corpi, decomponibili in atomi, queste molecole si riscontrano tanto nei corpi semplici che in quelli composti, ma nei semplici sono costituite da atomi eguali, nei composti da atomi di diversa specie. La *legge di Avogadro* con la *legge dei volumi* già data da GAY LUSSAC nel 1805 furono poi quelle che più contribuirono per la determinazione dei pesi atomici degli elementi.

Il principio fondamentale che si segue in questa determinazione è il seguente. Si determina la composizione empirica e il peso molecolare del maggior numero possibile di composti dell'elemento da studiare e si ottiene così il numero di grammi dell'elemento contenuti nella grammimolecola di quei composti. Il numero più piccolo dei valori così trovati è quello che si assume come *peso atomico*. Que-

sto principio e questo metodo sono dovuti al CANNIZZARO (1) (1826-1910).

Altri metodi meno generali si fondano sulla legge dei calori specifici di DULONG e PETIT, o su quella di NEUMANN, o sulle regole di MITSCHERLICH dedotte dalle forme cristalline

Con il CANNIZZARO si può dire che si è chiuso il periodo di costruzione della teoria atomica dei corpi. L'edificio è oggi completo, e i nuovi studi e le nuove scoperte ne vanno fissando la stabilità.

Gli studi moderni si occupano specialmente di ciò che è al di là dell'atomo.

L'atomo indivisibile non esiste più per i fisici moderni, esso è un edificio molto complesso formato di corpuscoli molto più piccoli. Esso non è più immutabile perchè in alcuni casi si è visto come dall'atomo di un elemento se ne possono avere altri di elementi diversi.

E' tutto un campo nuovo, sconosciuto ai fisici di venti o trent'anni fa, e che va aprendo allo sguardo scrutatore e appassionato dello studioso orizzonti nuovi e nuove meraviglie.

(1) CANNIZZARO, *Sunto di un corso di filosofia chimica*, Nuovo Cim., 7 p. 321 (1858).

II. — Definizioni e concetti fondamentali.

1. — **I princípi dei corpi.** — La fisica dei corpuscoli è la fisica degli elementi che costituiscono i corpi. Tanto i fisici quanto i filosofi si occupano della costituzione dei corpi, ma in campi diversi: nel campo fisico i primi, nel campo metafisico i secondi. Il problema metafisico comincia là dove finisce il fisico. Gli elementi di cui si occupa il fisico sono ancora corpi, per quanto negli estremi limiti esso si spinga, ma i princípi dei corpi e della materia nel problema filosofico non sono propriamente nè corpi nè materia. Così il filosofo riconosce in ogni corpo un principio potenziale e un principio attuale, la *materia prima* e la *forma sostanziale,* ma l'uno e l'altro di questi elementi sono di ordine metafisico, non sono entità fisiche. Il fisico procedendo per via sperimentale giunge alla molecola, all'atomo, all'elettrone, ma gli estremi a cui giunge conservano sempre una entità fisica nell'ordine reale.

Naturalmente al confine tra i due campi vi possono essere problemi di interesse comune ai fisici e ai filosofi. In tali quesiti generalmente il fisico offre i risultati delle ricerche sperimentali come materia su cui il filosofo applica i suoi princípi.

2. — **Corpo e materia.** — Corpo è ciò che è oggetto dei nostri sensi non già con una natura temporanea, *transitoria,* come sono i fenomeni, ma con una natura determinata, *permanente.*

I corpi son formati di materia, o la materia è ciò che forma i corpi. Le proprietà essenziali della materia sono l'inerzia e l'estensione. Quando la materia è limitata

a dimensioni visibili e raggiungibili si ha ciò che sogliamo chiamare un *corpo*. Il corpo ha dunque una inerzia e una estensione definita.

Si suol distinguere la materia in *ponderabile* ed *imponderabile*, secondo che possiamo pesarla o no. Il peso non è una proprietà essenziale della materia, è l'effetto di una forza la forza di gravità. Quelli che ordinariamente chiamiamo corpi sono di materia ponderabile. La materia imponderabile è l'etere.

3. — **L'etere** — L'etere è una sostanza materiale che riempie tutto lo spazio reale tranne quello effettivamente occupato dagli elementi continui che costituiscono i corpi. Tra i corpi celesti, le cui distanze si misurano a decine o a migliaia di anni di luce, come tra i corpuscoli che costituiscono un atomo elementare, le cui distanze sono dell'ordine di miliardesimi di millimetro, si verificano continui scambi di energia sotto forme diverse, luminosa, elettrica, magnetica, gravitazionale; tra il momento in cui l'energia abbandona la sua sorgente a quello in cui raggiunge il corpo che la riceve passa sempre un certo intervallo di tempo. Deve dunque esistere una sostanza materiale in cui l'energia viene ricevuta per immediato scambio con la sostanza emettente e che si incarica di trasportarla in tutti gli spazi a cui si estende.

I fisici hanno sempre riconosciuto la necessità di questo mezzo trasmittente, benchè abbiano sempre trovato difficoltà nell'assegnarne la natura. Già NEWTON (1) ascriveva all'etere il trasporto delle varie specie di energia, cioè ad « una specie di vapore sottilissimo che pervade i corpi pesanti, e vi si nasconde, per la forza e l'azione del quale le particelle dei corpi fin nei minimi spazi si attraggono a vicenda, e venute a contatto si uniscono; e i corpi elettrici agiscono a distanze maggiori, sia respingendo che attraendo i corpiccioli vicini; e la luce viene emessa, riflessa, rifratta, incurvata, e assorbita in calore... Ma confessava anche che « non abbiamo una sufficiente raccolta di esperienze che permettano di assegnare e dimostrare le leggi con cui l'etere agisce ».

(1) NEWTON, in *Phil. Nat. Princ. Math.* Scholium generale in fine.

HUYGHENS (1) assegnava una natura corpuscolare all'etere. Nel dar ragione della trasparenza dei corpi dice che si può spiegare « ponendo che il moto delle onde di luce si comunica indifferentemente tanto alle particelle della materia eterea che occupano gli interstizi dei corpi, quanto alle particelle che compongono i corpi stessi; sicchè il moto passa dalle une alle altre ». Ed aggiunge « qualcuno può obbiettare che per essere le particelle dell'etere più piccole delle particelle dei corpi dafani, tanto che possono pervadere i loro intervalli, esse non possono comunicare una grande quantità di moto; ma si può rispondere che le particelle di quei corpi constano di altre particelle più piccole e queste ricevono il moto dalle particelle di etere ». In questa soluzione sembra che HUYGHENS intuisse la costituzione dell'atomo con corpuscoli molto più piccoli, come oggi di fatto sappiamo.

FRESNEL (2) sul principio del secolo scorso cercava di determinare se, e in qual parte, l'etere fosse trascinato dai corpi nel loro moto, e riteneva che esso passa liberamente attraverso i corpi in modo che non ne prende parte al moto che in minima quantità.

SECCHI (3) discuteva intorno alle varie opinioni dei fisici sulla natura dell'etere e riteneva che doveva avere una costituzione corpuscolare, possedere una inerzia perchè è capace di trasmettere una forza viva, e non esser ponderabile perchè probabilmente la gravità sarebbe una azione dell'etere.

L'azione meccanica che un raggio di luce esercita sui corpi illuminati è una conseguenza e una dimostrazione dell'inerzia che l'etere possiede. Il BARTOLI (4) ne calcolava l'intensità e le esperienze ne confermavano le previsioni.

La teoria elettromagnetica di FARADY, MAXWELL, HERTZ costituisce quello che si potrebbe chiamare la fisica fondamentale dell'etere. Sulle idee del FARADY il MAXWELL costruiva una teoria completa del campo elettrico e magnetico,

(1) Chr. HUYGHENS, *De Lumine,* Capit. III: De refractione.

(2) BARTOLI, *Nuovo Cim.*, 3, 15, p. 193 (1884).

(3) A. FRESNEL, Lettre à François Arago sept. 1818 « *Sur l'influence du mouvement terrestre dans quelques phénomènes d'optique* ». V. anche *Ann. de Ch. et Ph.*, II, IX, 57.

(4) A. SECCHI, *Unità delle forze fisiche,* Libro II: Della luce.

e nel Capitolo XX della 4ª parte della sua opera dimostrava che i fenomeni luminosi trovavano naturalmente il loro posto tra i fenomeni elettromagnetici.

In questi ultimi anni la teoria della relatività generale ha condotto alcuni a credere che si potesse fare a meno dell'etere. Ma i fisici hanno seguitato a ritenere necessaria l'esistenza di questo mezzo. La teoria della relatività è una teoria matematica di transizione creata a supplire la deficienza di alcuni risultati sperimentali, col perfezionarsi dei metodi di ricerche queste deficienze vanno scomparendo.

4 — **Elettroni e protoni.** — Gli elettroni sono corpuscoli carichi di elettricità negativa, e sembrano costituire una specie di anello di congiunzione tra la materia ponderabile e l'imponderabile. Sono veramente corpi perchè hanno una estensione ed una inerzia propria e determinata. Non conosciamo però che in parte la natura di questa inerzia, così non sappiamo dire se siano o no sottoposti alla forza di gravità. Se i corpi e la materia sono riducibili ad uno stesso tipo di materia universale primigenia, questa materia fondamentale sembra potrebbe essere l'etere, e gli elettroni sarebbero i primi nuclei che nell'etere si formano nel processo di costruzione dei corpi.

I **protoni** sono invece corpuscoli carichi di elettricità positiva ed hanno una vera massa pesante. Sembrano essere un elemento costitutivo di tutti i corpi, e corrisponde a quello che si chiama il nucleo nel corpo più semplice che si conosce cioè l'idrogeno.

5. — **Atomi** — L'atomo è il più piccolo elemento di una sostanza determinata che si riscontra nei processi chimici. Fino a qualche decina d'anni fa si riteneva l'atomo indivisibile secondo il suo senso etimologico. Ora sappiamo che l'atomo non è tale, ma resta vero che è il minimo di una determinata sostanza, quindi se si divide un atomo si hanno ancora corpuscoli fisici con determinate proprietà ma non appartengono più alla sostanza chimica a cui l'atomo apparteneva. Come si vedrà nel corso del libro ogni atomo è un edificio complesso costruito con corpuscoli di due specie, elettroni e protoni. Si suol ritenere che

gli atomi di uno stesso corpo elementare sono eguali tra loro. Vedremo in che modo questo principio debba essere modificato.

Le dimensioni dell'atomo sono dell'ordine 10^{-9} cm. e non variano molto da un atomo all'altro; il peso può variare da un minimo di 1.64×10^{24} gr. a 3.9×10^{-2} gr.

6 — **Molecole.** — La molecola è la più piccola particella in cui si conserva tutta la natura di una sostanza chimicamente costituita, sia semplice che composta. E' dunque in generale un composto di atomi. Se gli atomi di cui è costituita la molecola sono eguali fra loro allora si ha la molecola di un corpo *semplice*; se invece è costituita di atomi di specie diversa allora si ha un corpo *composto*. La molecola di un corpo semplice può contenere uno, due, e anche più atomi, quella di un corpo composto deve contenere almeno due atomi. Un corpo chimicamente semplice in generale non è costituito da atomi eguali isolati, ma da molecole che comprendono un numero determinato di atomi. Il numero di atomi che entrano a far parte di una molecola di un corpo semplice è in generale determinato e costante, ma talvolta atomi eguali possono entrare in numero diverso a formare molecole, e allora si hanno forme *allotropiche* di una stessa sostanza chimica.

Le dimensioni della molecola sono in generale dell'ordine di 10^{-8} cm.

7. — **Gli elementi.** — Sogliamo chiamare *elementi* i corpi *semplici*, ossia quelli nei quali la molecola è costituita da uno o più atomi eguali tra loro. Il numero degli elementi è limitato, attualmente possiamo dire di conoscere 92 elementi, benchè non tutti siano stati effettivamente isolati. I corpi composti invece, nei quali la molecola è costituita da più atomi di elementi diversi, sono in numero straordinariamente grande, perchè straordinariamente grande è il numero delle combinazioni che si possono avere con atomi diversi e variamente aggruppati, benchè non tutte queste combinazioni corrispondano a corpi possibili.

Si sogliono ordinare gli elementi tenendo conto del peso atomico che si suol prendere paragonando il peso di un

atomo elementare con quello dell'atomo il più leggero che conosciamo, ossia l'atomo di idrogeno.

La tabella degli elementi che qui poniamo ordinata secondo i pesi atomci crescenti porta nella prima colonna un numero d'ordine che è ciò che si chiama numero atomico. Vedremo nei capitoli successivi il significato di questo numero che ha oggi acquistato tanta importanza nello studio dei fenomeni fisici. Vedremo che esso rappresenta la carica elettrica positiva della parte centrale dell'atomo che è il nucleo. Alcune piccole inversioni nella serie crescente di pesi atomici sono richieste dall'ordine più importante del numero atomico.

I pesi atomici sono assegnati in relazione all'atomo dell'idrogeno, ma in modo che il peso atomico dell'ossigeno risulti un numero esatto, e perciò il peso dell'atomo d'idrogeno non è 1, ma 1,008 (1).

I posti che restano vuoti nella tabella sono anche essi richiesti dalla certezza che abbiamo sui numeri atomici, e devono corrispondere ad elementi esistenti ma finora non ritrovati.

Tre o quattro anni fa esistevano altri due posti vuoti, che oggi sono ricoperti da elementi ritrovati, il masurium e il hafnio

(1) I pesi atomici riportati in questa tabella sono quelli ufficialmente assegnati quest'anno 1925.

Tabella degli elementi distribuiti secondo il loro numero atomico.

	ELEMENTO	SIMBOLO	PESO ATOMATICO		ELEMENTO	SIMBOLO	PESO ATOMICO
1	Idrogeno	H	1.008	47	Argento	Ag	107.88
2	Elio	He	4.00	48	Cadmio	Cd	112.40
3	Litio	Li	6.94	49	Indio	In	114.8
4	Berillio	Be	9.02	50	Stagno	Sn	118.70
5	Boro	B	10.82	51	Antimonio	Sb	121.77
6	Carbonio	C	12.00	52	Tellurio	Te	127.5
7	Azoto	N	14.01	53	Jodio	J	116.92
8	Ossigeno	O	16.000	54	Xeno	X	130.2
9	Fluoro	Fl	19.00	55	Cesio	Cs	132.81
10	Neo	Ne	20.02	56	Bario	Ba	137.37
11	Sodio	Na	22.99	57	Lantanio	La	138.90
12	Magnesio	Mg	24.32	58	Cerio	Ce	140.25
13	Alluminio	Al	26.97	59	Praseodimio	Pr	140.92
14	Silicio	Si	28.06	60	Neodimio	Ne	144.27
15	Fosforo	P	31.03	61			
16	Zolfo	S	32.06	62	Samario	Sm	150.43
17	Cloro	Cl	35.46	63	Europio	Eu	152.0
18	Argo	Ar	39.91	64	Gadolinio	Gd	157.26
19	Potassio	K	39.10	65	Terbio	Tb	159.2
20	Calcio	Ca	40.07	66	Disprosio	Dy	162.52
21	Scandio	Sc	45.10	67	Holmio	Ho	163.4
22	Titanio	Ti	48.20	68	Erbio	Er	167.7
23	Vanadio	V	50.96	69	Tulio	Tu	169.4
24	Cromo	Cr	52.01	70	Iterbio	Yb	179.6
25	Manganese	Mn	54.93	71	Lutezio	Lu	175.0
26	Ferro	Fe	55.84	72	Hafnio	Hf	179.0
27	Cobalto	Co	58.94	73	Tantalio	Ta	181.5
28	Nikel	Ni	58.69	74	Tungsteno	W	184.0
29	Rame	Cu	63.57	75	Rhenium	Rm	188
30	Zinco	Zn	65.38	76	Osmio	Os	190.8
31	Gallio	Ga	69.72	77	Iridio	Ir	193.1
32	Germanio	Ge	72.60	78	Platino	Pt	195.23
33	Arsenico	As	74.96	79	Oro	Au	197.2
34	Selenio	Se	79.2	80	Mercurio	Hg	200.61
35	Bromo	Br	79.92	81	Tallio	Tl	204.39
36	Cripto	Kr	82.92	82	Piombo	Pb	207.20
37	Rubidio	Rb	85.45	83	Bismuto	Bi	209.02
38	Stronzio	Sr	87.62	84	Polonio	Po	210.0
39	Ittrio	Y	88.9	85			
40	Zirconio	Zr	90.6	86	Radon	Rd	222
41	Niobio	Nb	93.1	87			
42	Molibdeno	Mo	96.0	88	Radio	Ra	225.95
43	Masurium	Ms		89	Attinio	Ac	226
44	Rutenio	Ru	101.7	90	Torio	Th	232.15
45	Rodio	Rh	102.9	91	Brevium	Bv	234
46	Palladio	Pd	106.7	92	Uranio	U	238.17

8. — **Gli isotopi.** — La maggior parte delle proprietà fisiche e chimiche che oggi conosciamo nei corpi sono connesse con il numero atomico di ciascun elemento. Ma dallo studio dei fenomeni radiattivi possiamo dedurre che atomi diversi possono avere lo stesso numero atomico, questi atomi appariscono diversi soltanto per il loro peso atomico. I corpi semplici che hanno peso atomico diverso ma lo stesso numero atomico si dicono i s o t o p i secondo la denominazione fatta dal SODDY, quindi nella tabella degli elementi alcuni, o molti di essi possono essere in realtà un miscuglio di più isotopi.

E' specialmente all'ASTON (1) che dobbiamo quanto oggi si conosce sugli isotopi. Alcune ricerche del J. J. THOMSON sulla deviazione dei raggi positivi e poi le esperienze del SODDY sui corpi radiattivi aveano persuaso che doveano esistere dei corpi con le stesse proprietà ma con pesi atomici diversi.

Poichè non esiste altro modo di distinguere gli isotopi che dalla loro massa pesante diversa la separazione di essi risulta singolarmente difficile. L'ASTON ha genialmente esteso le ricerche che il THOMSON faceva sulle deviazioni dei raggi positivi in un campo. Come i proiettili lanciati con la stessa velocità, ma di peso diverso, subiscono una deviazione diversa per l'effetto di gravità, e quindi compiono escursioni diverse, così atomi con identiche proprietà ma con peso diverso percorreranno parabole diverse quando sono sottoposti ad un campo di attrazione e quindi andranno a colpire punti diversi sopra un ostacolo, tanto se questo è posto perpendicolarmente alla velocità iniziale dei proiettili, quanto se è posto perpendicolarmente alla forza deviatrice. Se dunque in uno stesso fascio di raggi costituito da corpuscoli di varia massa si fa agire una forza deviatrice per la massa si verranno a determinare sullo schermo zone diverse corrispondenti alle masse diverse. Anzi la misura delle deviazioni permetterà la misura relativa delle masse. E' con questo criterio che ASTON ha costruito quello che oggi si chiama s p e t t r o g r a f o di

(1) I lavori di F. W. ASTON sono pubblicati nel « Phylosophical Magazine » e negli atti della « Chemical Society », e riprodotti e collegati nel suo libro pubblicato a Cambridge nel 1922.

masse per l'analogia che si ha con lo spettro luminoso nel quale la separazione è dovuta alle varie lunghezze d'onda.

Nella tabella qui aggiunta sono riportati i risultati più recenti e più accertati degli isotopi finora conosciuti. Nella colonna degli isotopi i numeri rappresentano la massa o peso atomico degli isotopi riscontrati negli elementi con ordine decrescente relativo alla percentuale esistente nei corpi, in modo che il primo isotopo è quello che si trova in maggior quantità nell'elemento e gli altri vanno a mano a mano diminuendo.

Tabella degli isotopi.

N. at.	Elem.	Peso at.	ISOTOPI 1	2	3	4	5	6
3	Litio	6,94	7	6				
5	Boro	10,82	11	10				
10	Neon	20,20	20	22				
12	Magnesio	24,32	24	25	26			
14	Silicio	28,06	28	29				
17	Cloro	35,46	35	37				
18	Argon	39,91	40	37				
19	Potassio	39,10	39	41				
28	Nickel	58,68	58	60				
30	Zinco	65,38	64	66	68	70		
35	Bromo	79,92	79	81				
36	Kripton	82,92	84	86	82	83	80	78
37	Rubidio	85,44	85	87				
54	Xenon	130,2	129	132	131	134	136	
80	Mercurio	200,61	200	202	204	197		

Le masse degli isotopi risultano sempre in numeri interi. Ciò significa che contengono un numero intero di protoni, e torna così a giustificarsi l'antica ipotesi del PROUT. I pesi atomici degli elementi non sono numeri interi perchè risultano da un miscuglio d'atomi di peso diverso. E così si spiegano anche facilmente le oscillazioni e le incertezze che si

trovano nella determinazione del peso atomico degli elementi perchè da un esemplare all'altro può variare il rapporto degli isotopi presenti.

9. — **Unità cristallina elementare.** — E' il più piccolo cristallo, di una determinata sostanza chimica, in cui si conserva tutta la simmetria del cristallo. E' dunque il più piccolo poliedro che ripetendosi attraverso lo spazio senza cambiare carattere nè orientazione riempie tutto lo spazio occupato dal cristallo. Una sostanza cristallizzata differisce dunque da una sostanza amorfa della stessa natura chimica in questo che nella sostanza amorfa l'elemento è la molecola, nella sostanza cristallizzata invece l'elemento è in generale un aggruppamento di molecole che costituiscono il più piccolo possibile dei cristalli propri della sostanza.

E' specialmente agli studi dei due BRAGG che si deve quanto oggi conosciamo sulla struttura cristallina analizzata per mezzo dei raggi X come vedremo nel Capitolo XI.

Naturalmente la forma cristallina di una sostanza è connessa con la distribuzione degli atomi che la costituiscono, e questa con la natura stessa degli atomi. Così gli studi sulla struttura cristallina possono portare un prezioso contributo non solo alla conoscenza della struttura dei corpi in generale, ma anche della struttura stessa degli atomi elementari.

(1) W. H. BRAGG e W. L. BRAGG, *X Rays and Crystal Structure*, 5ª ediz. London, G. Bell and Sons, 1925.

III. — Fatti ed ipotesi.

1. — **Il significato delle ipotesi** — Tutto ciò che possiamo dire sugli elementi dei corpi può essere o conosciuto direttamente per fatti sperimentali, o dedotto dai fatti ma con l'introduzione di alcune ipotesi.

L' ipotesi è uno strumento necessario al ricercatore. Quando egli studia un fenomeno, il suo scopo immediato è di determinare le leggi con cui esso si verifica. Ma questo non basta allo scienziato. Egli aspira a conoscere le cause dei fatti che studia, la conoscenza delle cause è l'oggetto della scienza propriamente detta. In generale le cause non ci si rilevano in se stesse, ma soltanto nei loro effetti. La conoscenza di uno o più fatti non può ordinariamente bastare ad individuare la causa, o le cause, che li hanno prodotti; se ne possono sempre immaginare diverse. E' una tendenza naturale per lo scienziato il fissare la sua attenzione ad un sistema determinato di cause, e formare nella sua mente un modello ideale che basti a spiegare quegli effetti che egli conosce. Questo modello ideale è ciò che costituisce una ipotesi. Essa permette allo studioso di seguire una via determinata nei suoi studi ulteriori, ed è necessario seguire una via per non vagare inutilmente nel campo immenso di ricerche possibili. I fatti che si andranno successivamente studiando diranno se l'ipotesi era buona o no, se essa debba conservarsi, o rigettarsi, o modificarsi.

L'ipotesi ha dunque il carattere di una posizione provvisoria, la sua stabilità sarà tanto maggiore quanto più valida sarà la conferma che essa riceve dai fatti La spiegazione che essa dà dei fenomeni e delle cause non s'impone se non quando nessuna altra ipotesi è possibile.

Nelle deduzioni che lo studioso fa bisogna osservare che ciò che è conseguenza immediata di fatti sperimentali deve essere accettato con quel valore di certezza che hanno i fatti, ciò che invece dipende da una ipotesi non può avere un valore dimostrativo maggiore di quello che ha l'ipotesi stessa.

2. — **Le leggi delle combinazioni chimiche.** — Tra i fatti sperimentali hanno senza dubbio il primo posto le leggi delle combinazioni chimiche. Queste leggi sono il risultato immediato delle esperienze e si possono enunciare in modo che non includano alcuna ipotesi.

Legge fondamentale della chimica. — Le sostanze naturali, o ottenute chimicamente, hanno una natura determinata, costante.

Sostanze diverse possono combinarsi dando luogo ad altre sostanze ben definite, ma soltanto in un numero finito e determinato di modi, tanto per ciò che riguarda i corpi che si combinano, come per le quantità relative secondo cui si combinano. Il numero delle sostanze chimicamente distinte è dunque finito.

La costanza nella natura e nelle proprietà di ciascuna sostanza può anche enunciarsi dicendo che se due sostanze concordano perfettamente in alcune loro proprietà fondamentali, concordano anche in tutte le altre.

Questa legge come si vede è analoga a quella che si verifica per i fenomeni tanto fisici quanto chimici. Senza questa costanza non si potrebbe parlare di leggi fisiche o di leggi chimiche.

Legge della conservazione della materia. — In ogni processo chimico tanto di analisi che di sintesi il peso totale delle sostanze che vi prendono parte rimane costante.

E poichè la *massa* di un corpo, secondo il concetto comune che abbiamo di massa, è proporzionale al peso di esso, si può anche enunciare la legge sostituendo la parole massa a quella peso.

E se *quantità* di materia è la quantità di massa contenuta in un corpo la stessa legge si può enunciare per la materia.

Questa legge, nella sostanza, fu data per la prima volta da LAVOISIER nel 1789 (1).

Legge della conservazione degli elementi. — Gli elementi e i composti sono legati da una relazione univoca in modo che da un composto preparato con determinati elementi non si possono ottenere per analisi altri elementi.

Questa legge enunciata da OSTWALD (2) è una legge dedotta da tutti i fatti che conosciamo finora. Ma non è detto che non possa un giorno essere modificata.

Legge delle proporzioni costanti. — Ogni volta che due o più elementi si combinano per formare un determinato composto è fisso e determinato il rapporto in peso delle quantità degli elementi che intervengono.

Questa legge, prevista da molto tempo, fu studiata specialmente dal RICHTER (1762-1807), ma enunciata definitivamente soltanto dal PROUST (1755-1826) dopo le sue controversie con BERTHOLLET circa il 1807.

Legge delle proporzioni multiple. — Quando due elementi formano fra loro diversi composti, le varie quantità in peso di uno degli elementi che si combinano con una quantità fissa dell'altro sono fra loro in rapporto razionale semplice.

DALTON circa il 1803 enunciò questa legge (3) deducendola specialmente dai suoi studi sui composti dell'azoto con l'ossigeno, ed estendendola per induzione a tutti i casi. L'esperienza ha confermato sempre l'induzione del DALTON.

Legge dei volumi. — Gli elementi allo stato gassoso si combinano in rapporti di volume razionali e semplici, e i composti allo stato gassoso hanno volumi che stanno in rapporti semplici con quelli dei componenti.

E' la legge data da GAY-LUSSAC (4) che la riconobbe fin

(1) LAVOISIER, *Traité de Chimie* (1789).

(2) W. OSTWALD, *Fondamenti di chimica inorganica.* N. 42.

(3) DALTON nell'opera citata: *New System*, ecc. (1808).

(4) GAY-LUSSAC G. L. (1778-1850), *Mémoires de la Soc. d'Arcueil*, 2, pag. 207.

dal 1805 nella composizione dell'acqua, ma la enunciò dopo altri studi nel 1808.

Legge dei pesi di combinazione. — Ad ogni sostanza elementare si può attribuire un peso di combinazione, tale cioè che i rapporti in peso delle varie sostanze elementari che si combinano per formare determinati composti possono essere rappresentati da quelli o da loro multipli.

Questa legge suole essere enunciata in modo diverso, ma in questa forma essa non include nessuna ipotesi ed esprime un fatto dato sempre dall'esperienza.

Tutte queste leggi sono altrettanti fatti sperimentali, e sono troppo note perchè ci si debba fermare più lungamente.

3. — **Ipotesi atomica.** — L'ipotesi atomica suppone tutte le sostanze costituite da *atomi*. L'ultima particella in cui si conserva ancora la natura di una sostanza è detta *molecola*. La molecola a sua volta è costituita da un certo numero di atomi, ben determinato per ciascuna sostanza. Questi atomi sono tutti eguali fra di loro se il corpo è *semplice* o *elemento;* sono di varia specie se il corpo è *composto*.

Gli atomi di uno stesso elemento sono tutti eguali fra di loro, hanno un peso proprio e qualità proprie e costanti. Abbiamo tante specie di atomi quanti sono i corpi elementari. Nelle combinazioni gli elementi non possono intervenire che con un numero intero di atomi.

Ammessa questa ipotesi sulla costituzione dei corpi, tutte le leggi enunciate risultano evidenti: i pesi di combinazione sono i pesi atomici che si assumono prendendo per unità il peso di uno degli elementi, per es. il più leggero, l'idrogeno.

Le leggi che seguono si sogliono enunciare in una forma atomistica, perchè la legge stessa suggerisce troppo chiaramente di attribuire alla minima quantità di materia di determinata specie un vero concetto di individualità propria. Ma si possono anche enunciare indipendentemente da ogni ipotesi sostiuendo soltanto alle parole *peso atomico* quello *peso di combinazione*.

4. — **Leggi sul calore atomico e molecolare.** — *Legge di* DULONG e PETIT. — Il prodotto del calore specifico per il peso atomico è una costante per tutti gli elementi; od anche il calore atomico degli elementi è lo stesso per tutti.

Questa legge fu enunciata nel 1819 (1). E' evidente che il concetto atomico, benchè non necessario, dà qui alla legge un significato fisico molto ben definito e ben importante. Anzi sembra che da se sola sia sufficiente per farci attribuire alla massa che ha il peso di combinazione un significato di individualità ben determinata.

Il valore che si suole assegnare a questa costante è di 6,4. Questo valore è la media dei valori dati dall'esperienza, e che oscillano da un massimo di 6,9 ad un minimo di 5.

Riportiamo qui i valori corrispondenti agli elementi più importanti.

Calori atomici.

ELEMENTI	Calore spec.	Peso atomico	Prodotto
Idrogeno	6	1.01	6
Azoto	0.43	14.0	6
Magnesio	0.250	24.3	6 1
Zolfo	0.178	32.0	5.7
Potassio	0.166	39.1	6.4
Calcio	0.170	40.0	6.8
Ferro	0.114	55.9	6 4
Rame	0.095	63.6	6.0
Zingo	0.094	65.4	6.1
Argento	0.057	107.9	6.1
Stagno	0.054	118.7	6.4
Oro	0.032	197.2	6.3
Mercurio	0.032	200.00	6.4
Piombo	0.031	206.9	6.4
Torio	0.027	232.2	6.2
Uranio	0.027	238.2	6.4

(1) PETIT e DULONG, *Ann. d. Ch. Phys.*, 10, p. 395 (1819).

Per alcuni elementi il calore specifico determinato alla temperatura ordinaria non corrisponde alla legge. Per es. il calore specifico del carbonio nella forma di diamante è di 0,143, il suo peso atomico è 12; il prodotto peso atomico per calore specifico ossia il calore atomico 1,7. Ma se si determina il calore specifico a temperatura molto elevata, e precisamente intorno ai 900° si ottiene 0,459, e il calore atomico diventa allora 5,5. Si è osservato in generale che la legge non si verifica bene per elementi il cui peso atomico è inferiore a 30.

Del resto il problema del calore atomico è legato ad una questione più vasta che si riferisce alla energia posseduta ed emessa dai corpi e se ne parlerà di nuovo nelle leggi della radiazione.

Legge di NEUMANN. Un altro fatto importante in riguardo alla costituzione dei corpi, e che è anche esso il risultato delle esperienze è il seguente. Se si divide il *calore molecolare* di un corpo composto allo stato solido per il numero degli atomi che la molecola contiene si ritrova la costante della legge di DULONG e PETIT. Il *calore molecolare* si può definire la quantità di calore necessaria per sollevare di un grado la temperatura di un grammomolecola di una sostanza. Si capisce che questa quantità di calore è un multiplo di quella necessaria per sollevare di un grado la temperatura di una molecola della sostanza, e precisamente è eguale a questa ultima quantità di calore moltiplicata per il numero di molecole contenute in un grammomolecola. Questo fatto si può esprimere dicendo che nei composti solidi ogni elemento conserva quel calore atomico che aveva quando era libero, od anche che il calore molecolare è approssimativamente eguale alla somma dei calori atomici.

Questa legge fu enunciata dal NEUMANN (1) e studiata specialmente da REGNAULT e da KOPP.

Anche questa non è del tutto generale, vale però in molti casi ed è anche servita, come l'altra di DULONG e PETIT, per la scelta dei pesi atomici.

(1) NEUMANN F. E., *Pogg. Ann.*, 23, p. 1 (1831).

Di altre leggi che si riferiscono ai calori specifici si parlerà altrove perchè si fondano sopra i criteri della teoria cinetica dei gas.

5. — **Il valore della teoria atomica.** — Quando si introdusse nello studio della costituzione dei corpi il concetto di molecola e quello di atomo questi avevano soltanto il valore di ipotesi. I fatti sperimentali hanno confermato l'ipotesi, in questo senso, che nessun fatto si è manifestato che vi contradica, anzi tutti si spiegano bene con questa. Possiamo dunque affermare che i fenomeni che conosciamo avvengono come se i corpi fossero costituiti di molecole e di atomi nel senso che s'è detto. Fin qui dunque la teoria atomica ha soltanto il valore di un modello verosimile, e che aiuta ed illustra le ricerche e gli studi, tanto in chimica che in fisica.

Possiamo ora dare un valore anche più grande all'ipotesi atomica? Quale valore possiamo darle? Possiamo affermare che veramente i corpi sono costituiti di atomi così come sogliamo rappresentarceli?

Il valore di una ipotesi dipende evidentemente dalla relazione che essa ha con i fatti che deve spiegare. I fatti poi in due modi possono dar valore ad una ipotesi; possono dimostrare la realtà del sistema ammesso come ipotesi, o possono soltanto confermare l'ipotesi accrescendone la probabilità.

E, di nuovo, i fatti posson confermare l'ipotesi in due modi: negativamente, quando non apportano nessuna difficoltà contro di essa, e positivamente, quando essi stessi conducono a concepire le cose nel modo espresso dalla ipotesi. La dimostrazione anche può farsi in due modi: direttamente e indirettamente; direttamente se la conclusione è l'affermazione dei postulati stessi dell'ipotesi, indirettamente se la conclusione è l'affermazione di proposizioni diverse da questi postulati, ma necessariamente connesse con quelli. In questo senso la dimostrazione indiretta è una vera dimostrazione perchè conduce alla certezza.

Nel caso attuale possiamo dire che i fatti finora conosciuti tutti confermano l'ipotesi della costituzione atomica e molecolare dei corpi e la confer-

mano tanto negativamente quanto positivamente. Alcuni di quei fatti, che sono una conferma positiva, hanno tale importanza e costituiscono indizi così evidenti che, secondo molti studiosi, sono una vera dimostrazione benchè indiretta dei postulati dell'ipotesi.

Le leggi chimiche di cui s'è parlato conducono evidentemente al concetto di atomo e di molecola, anzi sono appunto quelle leggi che hanno condotto alla costruzione di tutto l' edificio della teoria atomica, come l' abbiamo da DALTON.

Il concetto di molecola nel senso di minimo di materia necessario a costituire un corpo in una determinata specie, e quello di atomo come il minimo di una determinata sostanza elementare che interviene nelle combinazioni chimiche, non sono ipotesi ma sono realtà logiche e fisiche. Come pure sono realtà di carattere sperimentale, perchè date dalla esperienza, la costanza dei pesi di combinazione per gli atomi di ciascuna specie. Questi pesi però ci vengono dati dalla esperienza soltanto in valore relativo, ossia l'esperienza ci dà il rapporto dei pesi di combinazione di ciascun atomo con quello di un atomo speciale scelto come termine di paragone.

I pesi di combinazione, che si sono potuti assegnare a tutti i corpi elementari conosciuti, conservano il loro significato in tutti i composti nei quali entra l'elemento che si considera, perchè l'elemento, o interviene con quel peso, o con un multiplo intero. Ciò dimostra che a quel peso corrisponde una massa individuale minima, costante, che si manifesta sempre con lo stesso valore in tutte le combinazioni alle quali l'elemento prende parte. E benchè questo valore è solo relativo, pure, poichè la costanza vale rispetto a tutti i casi di combinazione, ad esso deve corrispondere anche un valore assoluto costante.

Le leggi chimiche ci dimostrano dunque che le combinazioni dei vari elementi avvengono sempre secondo quantità minime che hanno un valore assoluto e costante per ogni elemento. Le quantità di ciascun elemento che vengono a far parte di ciascuna quantità minima di un determinato corpo composto sono o le stesse

quantità minime dei corpi elementari, o un numero intero di esse. Questa legge e questa costanza si verificano non solo nei fenomeni di sintesi chimica ma anche in quelli di analisi.

Possiamo dunque affermare che nei processi chimici tanto di analisi quanto di sintesi i postulati della teoria atomica sono completamente verificati.

Ma che cosa dobbiamo dire per lo stato stazionario di un corpo chimicamente costituito? Possiamo affermare che gli atomi che sono intervenuti con una individualità propria nel periodo di combinazione l'hanno anche conservata nel composto? Restano distinti gli atomi degli elementi intervenuti, o se non questi restano almeno distinte le molecole? Che le molecole restino in qualche modo distinte è ormai ammesso anche da molti fisici razionali. La materia nei corpi avrebbe dunque una costituzione granulare. Per la separazione degli atomi il problema è più difficile ma anche per questo si hanno dei fatti importanti che si riferiranno nel capitolo XI.

Per la costituzione granulare della materia si possono addurre vari argomenti.

Accennerò qui soltanto ai principali.

6. – **Fondamenti sperimentali della teoria atomica.** I fenomeni che conosciamo sulla divisibilità della materia ci dimostrano che le proprietà di una sostanza si riscontrano anche in quantità estremamente piccole.

La colorazione dell'acqua con la fucsina è ancora visibile in una goccia d'acqua, che può avere un volume di $^1/_{35}$ cmc., quando la sostanza disciolta è soltanto 7×10^{-6} gr. per cmc.

La fluoresceina si manifesta nell'acqua secondo il il GOPPELSROEDER anche se questa ne contiene solo 10^{-15} gr. per cmc.

Secondo il BERTHELOT una quantità di 10^{-14} gr. di musco si può ancora riconoscere all'odore.

Il minimo di queste sostanze, ossia la loro molecola non può dunque superare quei valori ma può ben essere più piccola.

Le più piccole dimensioni che conosciamo si riscontrano nelle lamine liquide. Una goccia d'olio che si espanda alla

superficie dell'acqua raggiunge rapidamente uno spessore di 0.0001 mm. A questo spessore si può anche giungere con lamine di oro e di platino. Ma se l'olio si lascia per molto tempo nell'acqua l'éstensione in superficie diviene sempre più grande, finchè lo spessore raggiunge un minimo e la lamina finisce col rompersi. Lo spessore che si calcola per quel minimo, secondo le esperienze di lord RAYLEIGH e del DEVAUX, è di 0,0000005 mm. ossia 5×10^{-8} cm. Questa grandezza è dell'ordine di quella che si ricava per il diametro delle molecole dalla teoria cinetica dei gas.

Anche lo spessore della lamina liquida nelle bolle di sapone, quando sono al massimo di tenuità, nei punti in cui cessa ogni colorazione e poi la bolla si rompe, è dell'ordine di 10^{-7} o 10^{-8} cm.

L'ultramicroscopio ci rivela granuli di sostanze solide sospese in soluzione e in continuo moto. Questi granuli hanno dimensioni dell'ordine di 10^{-7} cm. e talvolta di 10^{-8} cm.

Gli studi sulle soluzioni colloidali e sulle emulsioni hanno veramente dimostrato la discontinuità delle sostanze solide disciolte, e le esperienze del PERRIN hanno anche dimostrato la perfetta analogia tra le sostanze in soluzione e i gas. Quindi ne risulta dimostrata la discontinuità anche in questi.

Più recentemente gli studi dei BRAGG ci mettono quasi sotto occhio le molecole delle sostanze cristallizzate e gli atomi che le formano, e ci permettono di misurare la distanza che passa fra un atomo e l'altro. Non si vede come le esperienze dei BRAGG si possano spiegare diversamente.

Questi fatti, che da molti sono ritenuti come pienamente dimostrativi della costituzione molecolare dei corpi, sono senza dubbio di una grande importanza e danno per lo meno un grande valore di probabilità alla teoria, di modo che non sarebbe ragionevole negarla.

7. — **I fenomeni radiattivi e l'analisi spettroscopica.** I fatti sperimentali non ci conducono soltanto fino ad ammettere la costituzione molecolare ed atomica dei corpi, ma ci rivelano anche qualche cosa della natura stessa dell'atomo. I fenomeni della radiattività e della scarica elettrica nei gas rarefatti hanno dimostrato l'esistenza dei corpuscoli molto più

piccoli dell'atomo, e molti fatti concordano nel dimostrare che tali corpuscoli sono veri costitutivi dell'atomo. Anche di questo ci occuperemo in seguito.

Ma una serie ricchissima di fatti che ci parlano direttamente della natura dell'atomo e della sua struttura interna fino alla numerazione e alla distribuzione degli elementi che lo costituiscono sono i fenomeni della emissione della luce e le proprietà degli spettri caratteristici degli elementi, non soltanto nel campo dei raggi visibili, ma anche, e molto più, nel campo delle vibrazioni ad alta frequenza che costituiscono quelli che si chiamano tuttora i raggi X benchè oggi ne conosciamo assai bene la natura.

Ma di tutti questi fatti si parlerà nei capitoli successivi.

IV. — La teoria cinetica dei gas.

1. — **Principi e postulati fondamentali.** — Le proprietà più importanti degli aeriformi, e che sono quasi il risultato della nostra esperienza quotidiana, si possono ridurre a queste :

1° i gas sono pesanti;

2° essi si espandono in tutto lo spazio in cui possono penetrare;

3° si comprimono, ossia vanno occupando un volume più piccolo quando si accresce la pressione a cui sono sottoposti.

Questa conoscenza pur limitata ci permette già di concepire un modello di gas che corrisponda alle proprietà enunciate. Il primo a studiare un tale modello fu DANIELE BERNOUILLI (1). Egli dimostrò che un insieme di piccoli corpuscoli lontani fra loro, pesanti, e che si muovano con grande velocità in tutte le direzioni corrisponde bene al concetto che abbiamo di un aeriforme dalla esperienza comune, e dà ragione della legge di BOYLE e di MARIOTTE conosciuta fin dal secolo precedente (2).

I tentativi fatti prima di BERNOUILLI dagli antichi atomisti e poi dal GASSENDI (3) non diedero nessun vero contributo. Lo studio del BERNOUILLI invece contiene realmente i germi della

(1) BERNOUILLI D., *Hydrodynamica, sive de viribus et motibus fluidorum.* Argentor, 1738, Sectio decima. — *De affectionibus atque motibus fluidorum elasticorum, praecipue autem aëris.*

(2) Il BOYLE diede questa legge come risultato sperimentale nel 1651 e dieci anni dopo nel 1671 la enunciava il MARIOTTE che non aveva saputo niente della scoperta precedente.

(3) *Syntagma Philosophicum.* Lugduni, 1658.

teoria che non si doveva sviluppare se non più di un secolo dopo. E nel secolo scorso quelli che più hanno contribuito allo sviluppo della teoria sono il KRÖNIG, il CLAUSIUS, il MAXWELL, il BOLTZMANN, il VAN DER WAALS (1).

Le ipotesi fondamentali che si propongono come postulati nei problemi che si possono chiamare di prima approssimazione sono queste:

a) i gas sono costituiti di particelle materiali, tutte eguali e separate le une dalle altre;

b) tali particelle o molecole sono rigide e perfettamente elastiche;

c) le loro dimensioni sono molto piccole e trascurabili rispetto alla distanza che le separa l'una dall'altra, ed è trascurabile anche il loro peso;

d) non agiscono l'una sull'altra se non negli urti scambievoli, la coesione dunque non è sensibile;

e) esse sono animate da una velocità senza accelerazione finchè camminano liberamente, e non sono deviate che dagli urti contro le altre particelle, o contro le pareti;

f) questa velocità è eguale per tutte, ma diretta in tutte le direzioni possibili.

Le successive approssimazioni che si danno alla teoria modificano l'una o l'altra di queste ipotesi.

Un modello di aeriforme con le proprietà espresse in questi postulati soddisfa alle principali leggi date dall'esperienza. Il peso del gas è dato dal peso complessivo di tutte le particelle materiali, l'espansione è conseguenza del loro cammino rettilineo, la *compressione* dalla possibilità di riavvicinarsi l'una all'altra, la pressione che esercitano sulle pareti è l'effetto degli urti contro di esse. Anche la proporzionalità inversa della pressione al volume, come è data dalla legge BOYLE-MARIOTTE, si intuisce facilmente. Se un volume v di gas contiene n molecole quando il volume si riduce a v/k la pressione unitaria che si ottiene sulle pareti è uguale a quella che si sarebbe avuta nel volume v se invece

(1) I lavori di KRÖNIG e di CLAUSIUS furono pubblicati negli Annali di *Poggendorf* dal 1856 in poi. Quelli del MAXWELL *nel Philosophical Magazine* nel 1860 e si ritrovano nel *Collected Works,* 1, p. 377. Il BOLTZMANN e il VAN DER WAALS hanno pubblicato vere monografie sul tema.

di n molecole ne avesse contenute nk. Ma le nk urterebbero k volte di più delle n molecole, quindi la pressione è diventata k volte più grande quando il volume è divenuto k volte più piccolo.

Ma vediamo come si possa esprimere tutto questo in linguaggio matematico e come si possa con successiva approssimazione dar ragione di tutti i fatti sperimentali e prevederne dei nuovi, ciò che è lo scopo di una teoria.

2. — **Equazione fondamentale della teoria dei gas.** — Sia una certa quantità di un gas contenuta in un recipiente di volume determinato.

Consideriamo lo spazio compreso tra due piani paralleli fra loro e perpendicolari all'asse x. Le pareti che limitano questo spazio e che non sono parallele al piano yz le supporremo talmente lontane da non avere influenza sul moto delle particelle.

Conforme al postulato f) le molecole hanno tutte velocità eguali o piuttosto attribuiamo a tutte una stessa velocità media che indichiamo con c. Ciò che varia da una molecola all'altra sarà la direzione di c. Supponiamo dapprima una particella che si muova perpendicolarmente ad una delle pareti laterali, per fissare le idee, alla parete di sinistra. La forza con cui la particella urterà la parete sarà data da

$$f = m \frac{dc}{dt} \tag{1}$$

se m è la massa della particella e quindi

$$f\,dt = m\,dc \tag{2}$$

Per l'ipotesi della perfetta elasticità l'effetto dell'urto di cui ci occupiamo farà che la particella viene rimbalzata dalla parete rigida con una velocità eguale in grandezza e in direzione a quella che aveva avanti l'urto, ma cambiata di segno. Sicchè la variazione totale dc della velocità è da $-c$ a $+c$ e quindi

$$dc = 2\,c$$

L'effetto dell'urto sulla parete si avrà integrando la 2) ed estendendo l'integrazione rispetto al tempo a tutta la du-

rata dell'urto, e quella rispetto alla velocità ai valori estremi che essa prende. Se la durata totale dell'urto si chiama con τ potremo scrivere

$$\int f.\, dt = f.\, \tau = \int_{-c}^{+c} m \cdot dc = 2\, m\, c$$

Se la direzione di c non fosse perpendicolare alla parete dovremmo prenderne la componente nella direzione della x. Perciò introduciamo l'angolo φ che la direzione di c fa con l'asse x. Allora la componente perpendicolare alla parete considerata è $c \cos \varphi$. Sempre nelll'ipotesi della perfetta elasticità la particella rimbalzerà sulla parete con la legge della riflessione e la sua velocità subirà una variazione totale data da $2\ c \cos \varphi$. L'effetto dell'urto sulla parete sarà dunque in questo caso espresso da

3) $$2\, m\, c \cos \varphi$$

La pressione che subisce la parete è la somma di tutti gli impulsi dovuti alle particelle che urtano. Noi sogliamo concepire la pressione come una forza agente con continuità sulla parete, ma nel modello di gas che ci siamo formato la pressione risulta piuttosto da una specie di bombardamento, e la continuità è solo apparente e connessa col fatto che gli urti si succedono con grande frequenza e in numero grandissimo sicchè si può ritenere che siano uniformemente distribuiti su tutte le pareti e su ogni zona di esse. Se vogliamo dunque determinare il valore della pressione dobbiamo prendere un intervallo di tempo abbastanza grande, affinchè sia molto grande il numero degli urti da poter garantire l'uniformità della distribuzione, tanto nel tempo che nello spazio. Una durata di tempo sufficientemente grande sarà il secondo perchè rispetto ad un secondo la durata di un urto è piccolissima. Diremo dunque pressione di un gas la somma degli impulsi che le particelle esercitano sulle pareti durante un secondo. Così definita possiamo calcolarla partendo dall'impulso di un solo urto che abbiamo calcolato nella 3).

La stessa molecola che ha urtato la parete portandovi un impulso $2 \; m \, c \cos \varphi$ potrà tornare sulla stessa parete più volte durante un secondo. Se la particella potesse camminare liberamente senza scontrarsi con le altre essa percorrerebbe tutta la distanza a tra le due pareti in un tempo espresso da $a/c \cos \varphi$ e quindi ritornerebbe ad urtare la stessa parete in un tempo dato da $2a/c \cos \varphi$. Sicchè il numero degli urti che una stessa molecola darebbe in un secondo sopra la stessa parete è dato dal reciproco dell'ultima espressione ossia sarà

$$\frac{c \cos \varphi}{2 \, a} \tag{4}$$

In realtà le cose non stanno così perchè la molecola non passa liberamente da una parete all'altra; nel suo cammino urterà più volte contro le altre molecole e sarà deviata dall'urto. Ma poichè il numero delle molecole è grandissimo si può supporre che per ogni urto che devia una molecola dalla sua direzione ve n'è un'altro che spinge un'altra molecola nella direzione della prima, sicchè questa seconda prende il posto della prima e tuttto procede come se fosse sempre la stessa molecola a percorrere indisturbata il tragitto da una parete all'altra. Un'altra ipotesi inclusa nella espressione 4) è che la durata dell'urto sulla parete sia piccolissima e trascurabile rispetto al tempo impiegato per andare da una parete all'altra. Queste due ipotesi sono entrambe ammissibili e corrispondono abbastanza bene ai fatti come si deduce dai risultati.

Ciò premesso potremo dire che il contributo di pressione portato in un secondo da una sola molecola sopra una parete verso cui si muove con una direzione che fa un angolo φ con la normale è dato dal prodotto della 3) e della 4); ossia

$$2 \; m \; c \; \cos \varphi \; \frac{c \cos \varphi}{2 \; a} = \frac{m \;\; c^2 \;\; \cos^2 \varphi}{a} \tag{5}$$

Si tratta ora di estendere questo risultato a tutte le molecole. Per ciò bisogna prima determinare quante, fra tutte le molecole contenute nello spazio considerato, si muovono verso la parete con una inclinazione φ, o piuttosto con una

inclinazione compresa fra due valori vicinissimi φ e $\varphi + d\varphi$ Questo numero dovrà moltiplicarsi per l'espressione 5) e poi si dovrà integrare l'espressione differenziale che ne risulta per tutti i valori possibili della φ.

Le molecole hanno, per ipotesi, tutte le direzioni possibili, e poichè non vi è ragione di stabilire nessuna direzione privilegiata la distribuzione delle direzioni di velocità sarà uniforme per tutte. Sicchè, se consideriamo un piccolo elemento di volume da cui escono le molecole, e intorno a questo elemento come centro descriviamo una sfera e sulla superficie di questa segniamo i punti su cui verranno a colpire le molecole, questi punti saranno distribuiti con densità costante su tutta la superficie sferica. Fra tutte le molecole che escono dall'elemento considerato quelle che fanno con la direzione della x un angolo compreso tra φ e $\varphi + d\varphi$ andranno a colpire la sfera sulla superficie intercettata da due coni circolari che hanno il vertice nell'elemento di volume e le cui generatrici fanno con l'asse della x l'uno un angolo φ, l'altro un angolo $\varphi + d\varphi$. E poichè la distribuzione dei punti colpiti sulla sfera è uniforme il numero delle molecole che la colpiranno con direzioni comprese tra φ e $\varphi + d\varphi$ starà al numero totale delle molecole che vanno in tutte le direzioni come la superficie di quell'anello sferico sta a tutta la supeficie sferica. Ora l'area di quell'anello, supponendo il raggio della sfera unitario, è evidentemente data da $2\pi\, sen\, \varphi\, d\varphi$ mentre l'area di tutta la sfera è 4π. Quindi il numero di particelle che escono dall'elemento di volume nella direzione considerata sta al numero totale di particelle uscenti come $2\pi\, sen\, \varphi\, d\varphi$ sta a 4π. E poichè ciò che si dice per l'elemento di volume considerato si può ripetere per tutto il volume occupato dal gas, così se diciamo ν il numero di molecole che si muovono con le direzioni volute ed n il numero totale delle molecole contenute in tutto il volume potremo scrivere

$$\frac{\nu}{n} = \frac{2\pi\, sen\, \varphi\, d\varphi}{4\pi} = \frac{1}{2}\, sen\, \varphi\, d\varphi$$

Di qui possiamo ricavare il valore di ν, e sarà

$$\nu = \frac{1}{2} n\, sen\, \varphi\, d\varphi \tag{6}$$

Queste ν molecole porteranno un contributo dato dal prodotto delle due espressioni 5) e 6), ossia

$$\frac{n\, m\, c^2 \cos^2 \varphi \,\mathrm{sen}\, \varphi \, d\varphi}{2\, a}$$

E allora non resta che integrare questa espressione rispetto a φ tra i valori limiti che essa può assumere, nell'ipotesi fatta tra o e π, per avere l'effetto totale sulla parete considerata. Se indichiamo con P questo effetto avremo

$$7)\ P = \int_0^{+\pi} \frac{n\, m\, c^2 \cos^2 \varphi \,\mathrm{sen}\, \varphi \, d\varphi}{2\, a} = \frac{n\, m\, c^2}{2\, a} \int_0^{+\pi} \cos^2 \varphi \,\mathrm{sen}\, \varphi \, d\varphi =$$

$$= \frac{n\, m\, c^2}{a} \int_0^{+\frac{\pi}{2}} \cos^2 \varphi \,\mathrm{sen}\, \varphi \, d\varphi = \frac{1}{3} \frac{n\, m\, c^2}{a}$$

Questa grandezza P è la totalità degli impulsi che le molecole comprese nello spazio considerato comunicano durante un secondo alla parete in questione e anche la quantità di moto che la parete stessa ha comunicato alle molecole: è in altri termini la pressione che subisce la parete. Noi sogliamo concepire la pressione come una forza, mentre quì si presenta come un impulso o come una quantità di moto, ma la quantità di moto che una forza comunica durante una unità di tempo coincide con la misura stessa della forza.

Se ora chiamiamo s la superficie di ciascuna delle due pareti laterali, e indichiamo con p la pressione esercitata sull'unità di superficie avremo

$$p = \frac{1}{3} \frac{n\, m\, c^2}{a\, s}$$

e poichè as è il volume di tutto il gas e lo indichiamo con v potremo anche scrivere

$$p = \frac{n\,m\,c^2}{3\,v}$$

od anche

$$pv = \frac{1}{3}\,n\,m\,c^2 \tag{8}$$

che è l'equazione fondamentale della teoria cinetica dei gas.

Questa formola fu data prima dal JOULE, poi ripresa dal KRÖNIG, e di nuovo data e dimostrata dal CLAUSIUS. La dimostrazione quì riportata è quella del CLAUSIUS (1).

Si può osservare che si giunge alla stessa formola con un ragionamento molto più semplicista. Supponiamo che di tutte le molecole n del gas un terzo si muovano parallelamente all'asse x e gli altri due terzi rispettivamente secondo y e secondo z; l'uniformità della distribuzione delle direzioni giustifica questa ipotesi. Ciascuna delle molecole che si muove secondo x, ossia perpendicolarmente alla parete, porta un impulso $2\,m\,c$ come si è visto e ciascuna urta sulla parete $c/2a$ volte in un secondo, quindi ciascuna molecola contribuisce alla pressione durante un secondo con un impulso totale dato da $m\,c^2/a$, ma le molecole che camminano in quella

(1) CLAUSIUS — Pogg. Ann. t. C — p. 353. — Salvo alcune modificazioni insignificanti la forma qui usata nella dimostrazione è sostanzialmente la prima dimostrazione data dal CLAUSIUS. Si può osservare che dovendo estendere l'integrazione a tutto uno spazio bisognerebbe considerare anche le variazioni di un angolo azimutale β. Ma il fattore che introduce questo angolo nell'espressione differenziale è soltanto un $d\beta$ che nell'integrazione darebbe 2π, e questo fattore viene eliminato da un divisore 2π che verrebbe associato a $d\beta$ nell'espressione 6).

Nella stessa memoria il CLAUSIUS dà in nota una dimostrazione più rigorosa perchè fa a meno di qualche ipotesi qui ammessa, ma al tipo di soluzione dei problemi di prima approssimazione di cui mi occupo in questo capitolo è più conforme quella che ho riportato.

direzione, secondo l'ipotesi sono $n/3$ dunque l'effetto totale sarà $n\ m\ c^2/3\ a$ come è dato dalla 7). Questo ragionamento è quello seguito dal KRÖNIG e conduce alla stessa formola fondamentale.

3. — **La legge di Boyle e di Mariotte.** — Se la formola 8) si scrive così

$$\frac{3}{2} p\,v = \frac{n\,m\,c^2}{2} \tag{9}$$

il secondo membro rappresenta la forza viva di traslazione di tutte le molecole del gas. E poichè questa forza viva resta costante finchè non sopravviene un cambiamento di temperatura, così la 9) si può anche scrivere

$$p \cdot v = cost \tag{10}$$,

che è l'espressione della legge di BOYLE e di MARIOTTE.

4. — **La legge di Avogadro.** — Supponiamo di avere due volumi eguali di gas diversi alla stessa temperatura. L'esperienza dimostra che se questi due gas si mescolano insieme, senza alterare la pressione, la temperatura di ciascun gas non si altera, ciò significa che non esiste scambio di energia e quindi che le molecole dei due gas hanno la stessa forza viva. Ora finchè i gas sono separati, ed entrambi occupano un volume v ad una pressione p, per ciascuno di essi potremo scrivere, assegnando gli indici 1 e 2 agli elementi dei due gas:

$$p\,v = \frac{1}{3} n_1\,m_1\,c_1^2 \quad ; \quad p\,v = \frac{1}{3} n_2\,m_2\,c_2^2 \tag{11}$$

E poichè nell'ipotesi i primi membri sono eguali avremo anche

$$n_1\,m_1\,c_1^2 = n_2\,m_2\,c_2^2$$

Ma da ciò che si è detto si ha che le forze vive essendo eguali nei due gas deve essere

$$\frac{1}{2} m_1 c_1^2 = \frac{1}{2} m_2 c_2^2$$

Ne risulta che

$$n_1 = n_2 \tag{12}$$

ossia: volumi eguali di gas diversi alla stessa temperatura e alla stessa pressione contengono egual numero di molecole, che è l'enunciato della legge di Avogadro.

5. — **La legge di Gay-Lussac.** — Se una certa quantità di gas alla pressione p alla temperatura di 0° occupa un volume v_0, ad un altra temperatura t^0 e alla stessa pressione occuperà un volume espresso da

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t) \tag{13}$$

dove α è ciò che si chiama il coefficiente di dilatazione del gas a pressione costante, od anche semplicemente il coefficiente di volume.

Tenendo conto della 8) poichè p, n, m non cambiano col cambiar della temperatura potremo scrivere per la 13)

$$c_t^{\,2} = c_0^{\,2} (1 + \alpha t) \tag{14}$$

in cui c_t e c_0 rappresentino le velocità molecolari alle temperature t^0 e o^0.

Siano ora due gas diversi che distingueremo con gli indici 1 e 2. Avremo per ciascuno una formola eguale alla 14), ossia.

$$c_{1,t}^2 = c_{1,0}^2 (1 + \alpha_1 t) \qquad c_{2,t}^2 = c_{2,0}^2 (1 + \alpha_2 t) \tag{15}$$

e poichè per ciascuna temperatura per ciò che s'è detto nel paragrafo precedente deve essere a parità di pressione e di volume

$$\frac{1}{2} m_1 c_{1,0}^2 = \frac{1}{2} m_2 c_{2,0}^2 \quad ; \quad \frac{1}{2} m_1 c_{1,t}^2 = \frac{1}{2} m_2 c_{2,t}^2$$

dividendo membro a membro si deduce

16) $$\frac{c_{1,0}^2}{c_{1,t}^2} = \frac{c_{2,0}^2}{c_{2,t}^2}$$

ossia per la 15)

$$1 + \alpha_1 t = 1 + \alpha_2 t$$

cioè

17) $$\alpha_1 = \alpha_2$$

ossia il coefficiente di volume è uguale per i due gas; e poichè il ragionamento è valido per qualunque gas se ne deduce la legge di GAY-LUSSAC; il coefficiente di dilatazione a pressione costante è lo stesso per tutti i gas.

Come valore costante di α si suol prendere $^1/_{273}$, o, più esattamente.

18) $$\alpha = \frac{1}{273.10} = 0.0036617$$

6. — **La legge di Dalton** — Nel procedimento seguito per ottenere la formola 7) o la 8) si è calcolato prima il contributo di una particella in ciascun urto sulla parete poi quello dovuto a tutti gli urti di una stessa particella in un secondo, supponendo che il moto di essa non fosse ostacolato dalla presenza delle altre, o piuttosto, come s'è visto, supponendo che esista sempre un compenso stante il gran numero di urti.

Se nello spazio considerato invece di un gas solo si avessero più gas mescolati e non esista azione chimica fra essi

si può ripetere per ciascuno di essi il procedimento seguito per il caso di un gas solo, perchè l'ipotesi del non turbamento per gli urti di molecole fra loro può estendersi al caso anche di molecole di gas diversi. Per ciascun gas si otterebbe un termine analogo a P della formola 7) e i vari termini P_1, P_2, P_3,... P_r corrisponderebbero ai vari elementi n_1, m_1, c_1, n_2, m_2, c_2,.... dei gas diversi 1, 2, 3,... r. La somma totale degli impulsi che la parete subisce sarebbe eguale alla somma di tutti i termini P. Se chiamiamo con Π quella somma totale sarebbe dunque

$$\Pi = P_1 + P_2 + P_3 + ... + P_r \tag{19}$$

La Π è la pressione totale che sopporta la parete e una qualunque delle P, per es. P_s, è la pressione che eserciterebbe la massa totale del gas s^{mo} se esso si trovasse solo nel volume considerato. E se dalla pressione totale Π si passa alla pressione sopra l'unità di superficie si deve dividere la Π per la superficie s come si è fatto per ottenere la p, e nel secondo membro della 19) il divisore s si distribuirebbe a tutte le P.

Questo risultato si può enunciare dicendo che la pressione totale esercitata da un miscuglio di gas è eguale alla somma delle pressioni che eserciterebbero ciascuno dei gas se da solo esistesse in tutto il recipiente, che è l'enunciato della legge di DALTON (1).

7. — L'equazione caratteristica dei gas. — Da ciò che conosciamo finora sui gas possiamo asserire che lo stato di un gas è caratterizzato dal suo volume v, dalla pressione p, dalla temperatura t.

Prendiamo una certa quantità di un gas in due stati diversi caratterizzati dagli indici 1 e 2; a questi due stati corrispondono i valori v_1, p_1, t_1, per il primo, e v_2, p_2, t_2, per il secondo stato. Partendo dal primo stato raffreddiamo il gas

(1) Questa legge fu presentata da DALTON per la prima volta alla Società filosofica di Manchester. V. *Manch. Phil. Soc. Mem.*, 5, p. 535 (1802). V. anche *Ann. de chim. et phys.*, 44, p. 40 (1802).

dalla temperatura t_1 sino alla temperatura o° senza alterare la pressione p_1. Sappiamo che in questo caso cambierà il volume v_1 conforme alla legge espressa dalla formola 13), sicchè gli elementi corrispondenti a questa modificazione risulteranno.

$$\frac{v_1}{1 + \alpha\, t_1} \;,\; p_1 \;,\; 0^\circ \;.$$

Operiamo nello stesso modo partendo dal secondo stato e arriveremo alle condizioni

$$\frac{v_2}{1 + \alpha\, t_2} \;,\; p_2 \;,\; 0^\circ \;.$$

e poichè in ogni caso deve verificarsi la legge di BOYLE-MARIOTTE si avrà per i due stati di temperatura zero l'eguaglianza dei prodotti pv ossia

$$\frac{p_1\, v_1}{1 + \alpha\, t_1} = \frac{p_2\, v_2}{1 + \alpha\, t_2} \tag{20}$$

Se ora in questa formola introduciamo $T_1 = \frac{1}{\alpha} + t_1$ e $T_2 = \frac{1}{\alpha} + t_2$ i due denominatori si riducono ad $\alpha\, T_1$ il primo, ed $\alpha\, T_2$ il secondo, e sopprimendo il divisore α si avrà

$$\frac{p_1\, v_1}{T_1} = \frac{p_2\, v_2}{T_2} \tag{21}$$

E poichè gli stati 1 e 2 da cui siamo partiti erano arbitrari l'ultima eguaglianza potrà scriversi così

$$\frac{p\, v}{T} = cost. \tag{22}$$

in cui le grandezze p, v, T, si riferiscono ad uno stesso stato e la T è data da

$$T = t + \frac{1}{\alpha} \tag{23}$$

Se la costante che comparisce nella 22) la indichiamo con R l'equazione potrà scriversi

$$pv = RT \tag{24}$$

in cui R è una costante indipendente dalla temperatura ma dipende dalla natura del gas e dalla quantità di esso.

La formola 24) prende il nome di equazione caratteristica dei gas. E' evidente che questa formola come le altre formole 8) e 10) stabilite sopra corrispondono al caso ideale del modello di gas che abbiamo considerato. La formola 24) suole anche chiamarsi l'equazione di CLAPEYRON.

8. — **La formola di van der Waals** — Tanto la formola 10) quanto la 24) sono evidentemente due formole limite alle quali i gas si avvicinano soltanto. Il VAN DER WAALS ha dato invece la formola seguente:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad , \tag{25}$$

introducendo così due termini di correzione, uno per la pressione ed uno per il volume.

Il termine di correzione per la pressione è dovuto al fatto che quando i gas sono sufficientemente compressi comincia a farsi sentire anche l'azione di mutua attrazione fra le molecole, ed agisce come una nuova pressione. Il volume anche deve essere ridotto, infatti, al crescere indefinitamente della pressione, la formola $pv = RT$ dice che il volume tende ad un valore zero, il che non può essere perchè resterà sempre almeno quel minimo volume che occuperanno le molecole quando sono avvicinate al possibile.

Vedremo in seguito il significato di questi termini correttivi.

9. — **La costante dei gas.** — Importa formarsi una idea chiara del significato di R che si incontra continuamente nella teoria dei gas.

Per definizione R è il valore del rapporto di pv a T come risulta dalla 24)

26) $$\frac{p\,v}{T} = R$$

in cui T è definita dalla 23). E dal modo con cui siamo giunti alla R apparisce che questa costante non dipende da T e quindi neppure da t. Se facciamo anzi $t = o$ e prendiamo per p e per v i valori p_0 e v_0 corrispondenti alla temperatura di o^o l'espressione di R diventa

27) $$\alpha\, p_0\, v_0 = R$$

in cui la temperatura t non comparisce.

Ora in questa ultima espressione α è una costante, quindi R non dipende che da p_0 e da v_0. Numericamente poi dipenderà anche dalle unità scelte.

Se si conviene di prendere per tutti i gas una molecolagrammo, ossia tanti grammi di gas quante sono le unità del suo peso molecolare, allora avendosi lo stesso numero di molecole per ogni gas si avrà anche, conforme alla legge di Avogadro, lo stesso volume per tutti. In questo caso la R non dipenderà che dalla pressione, e se si conviene di prendere per tuttti i gas anche la stessa pressione, per es. la pressione atmosferica normale, il valore di R risulterà costante per tutti i gas, e soltanto il valore numerico risulterà diverso secondo le unità scelte.

Calcoliamo, per es. il valore di R in unità del sistema C. G. S. partendo dalla formola 27). La pressione atmosferica normale è di gr. 1033,3 per centimetro quadrato e, poichè si tratta di un peso, per passare ad unità assolute dobbiamo moltiplicare i grammi per 980 ed avere così la pressione in *dine*. Il volume v_0 corrispondente ad una molecolagrammo sappiamo che è di centimetri cubici 22412. Introducendo questi valori nella 27) e ponendo per α il valore dato dalla 18) avremo

28) $$R = \frac{1033,3 \times 980 \times 22412}{273\,1} = 8.315 \times 10^7$$

Si può osservare che le dimensioni di R sono quelle di un lavoro. Difatti le dimensioni di una pressione, dine per centimetro quadrato, sono $M L^{-1} T^{-2}$ e poichè il volume è L^3 e α è un numero, risulta

$$R = [M L^2 T^{-2}]$$

che sono le dimensioni di un lavoro. Sicchè nella formola 28) la R risulta espressa in *ergon*.

Si potrebbe esprimere la R in calorie dividendo il valore trovato per l'equivalente dinamico della caloria ossia $4,18 \times 10^7$ *ergon*. Si avrebbe allora

$$R = 1.99 \tag{29}$$

Vedremo altrove gli altri significati che può assumere la R.

10. — **La velocità delle molecole.** — L'equazione fondamentale della teoria ci permette di calcolare la velocità delle molecole che, secondo le ipotesi, è un valore medio costante per tutte le molecole di uno stesso gas se la pressione e la temperatura restano costanti. Dalla formola 8) infatti si ricava

$$c = \sqrt{\frac{3 p v}{n m}} \tag{30}$$

Il prodotto $n m$ è la massa totale del gas contenuto nel volume v alla pressione p.

Se poi teniamo conto dell'equazione caratteristica dei gas combinando la 8) con la 24) avremo

$$\frac{1}{3} n m c^2 = R T \tag{31}$$

da cui

$$c = \sqrt{\frac{3 R T}{n m}} \tag{32}$$

Se poniamo $M = n\ m$, e introduciamo la densità δ del gas, essendo $M = v\,\delta$ potremo scrivere l'ultima formola così

33) $$c = \sqrt{\frac{3\,R\,T}{v\ \delta}}$$

Questa formola ci permette di enunciare le due leggi seguenti:

la velocità delle molecole di un gas è proporzionale alla radice quadrata della sua temperatura assoluta;

la velocità delle molecole di gas diversi, alla stessa temperatura assoluta, è inversamente proporzionale alla radice quadrata della densità dei gas.

Questa seconda legge non vale per le densità diverse che può assumere uno stesso gas al variare della pressione, perchè dalla formola risulta che il fattore per cui verrebbe alterata la densità viene compensato dal divisore di cui viene affetto il volume.

Per calcolare il valore numerico della velocità possiamo servirci indifferentemente della 30) o della 32).

Partendo da quest'ultima e ricordando il significato della R dato dalla 27) potremo scrivere

34) $$c = \sqrt{\frac{3\,\alpha\,p_0\,v_0\,T}{M}}$$

Prendiamo allora una quantità determinata di un gas, per esempio 1 chilogrammo. Se il gas è l'aria sappiamo che il volume di un tal peso di aria è di $0^{mc},7733$.

Se invece dell'aria si prende un altro gas il volume di 1 chilogrammo sarà invece $\frac{0,7733}{\delta}$ dove δ è la densità del gas.

La pressione p_0 sarà la pressione normale atmosferica ossia di grammi 1033,3 per centimetro quadrato. Introducendo questi valori nella 34) tenendo conto che la massa M

è eguale al peso diviso per l'accelerazione di gravità e riducendo tutto a centimetri e a grammi avremo

$$35) \qquad c = \sqrt{\frac{3 \times 980 \times 1033.3 \times 773300 \times T}{273,1 \times \delta}} =$$

$$= 48469^{cm} \sqrt{\frac{T}{273,1 \times \delta}}$$

Per l'aria a 0° centigradi si ha T = 1/ α, e δ = 1, quindi la velocità delle molecole dell'aria a 0° è di 48469 cm. per sec., per un altro gas alla stessa temperatura si deve moltiplicare questo valore per $\sqrt{\frac{1}{\delta}}$. Così per es. prendendo l'idrogeno la cui densità rispetto all'aria è δ = 0.06949 si ottiene

$$c = \frac{48469}{\sqrt{0.06949}} = 183873 \text{ cm.}$$

Per l'ossigeno il cui peso specifico è 1.10535 risulta

$$c = \frac{48469}{\sqrt{1.10585}} = 46100 \text{ cm.}$$

Se invece della temperatura di 0° si volesse la velocità a 100° i valori trovati si dovrebbero moltiplicare per $\sqrt{\frac{373.1}{273.1}} = 1.169$. Così la velocità delle molecole d'idrogeno risulterebbe di cm. 214947 e per l'ossigeno di cm. 53891.

Per T = o si ha $c = o$ ossia allo zero assoluto non esiste moto traslatorio delle molecole.

11. — La velocità di diffusione e il cammino libero — I valori che abbiamo determinato per la velocità delle molecole non rappresentano la velocità con cui esse si muovono in uno spazio sufficientemente vasto ma solo quella con cui percorrono spazi piccolissimi tra un urto e l'altro contro le

altre molecole. Se abbiamo ammesso che a/c è il tempo che impiega una molecola a percorrere lo strato fra due piani la cui distanza è a quando si muovono perpendicolarmente alle pareti, oppure $a/c \cos \varphi$ quando si muovono con una inclinazione φ il ragionamento valeva soltanto perchè tenendo conto del numero grande di molecole e di urti si poteva sempre supporre che, mentre per un urto una molecola viene deviata dalla sua direzione, c'è un altro urto che comunica ad un'altra molecola un moto nella direzione lasciata dalla prima. Questa supposizione è giustificata dai risultati.

Ma se vogliamo seguire il moto di una molecola determinata troveremo che la velocità con cui si sposta in una determinata direzione è molto piccola rispetto alla velocità molecolare. La traiettoria di una molecola è una linea spezzata fatta di tanti tratti rettilinei variamente diretti e connessi fra loro da tratti più o meno curvilinei che corrispondono al momento dell'urto in cui subiscono l'azione delle forze intermolecolari. Difficilmente una molecola segue a procedere in una determinata direzione per un tempo apprezzabile. La velocità che abbiamo dedotto dalla equazione fondamentale della teoria è la velocità con cui la molecola percorre i segmenti rettilinei compresi tra due urti, e si potrebbe chiamare la *mobilità* delle molecole.

L'altra velocità che si potrebbe chiamare *velocità di diffusione* non interessa se non in problemi speciali, e anzi il valore medio di questa per tutte le molecole non sarà diverso da zero se non in casi speciali, quando cioè esiste una corrente in seno al gas o tutta la massa si sposta.

Nella sua traiettoria spezzata la molecola percorrerà segmenti rettilinei di lunghezza variabile da un istante all'altro, ma si potrà determinare un valore medio di questa lunghezza. Questo valore medio è ciò che si chiama il *cammino libero medio*. Questo concetto fu introdotto molto opportunamente dal CLAUSIUS ed ha un'importanza grande nella teoria dei gas. E' evidente che si può giungere a determinare questa lunghezza per vie diverse, e si otterranno valori diversi e più o meno approssimati a quello che dovrebbe essere il vero valore, secondo che le ipotesi si avvicineranno più o meno allo stato reale delle cose.

Riporto qui il procedimento del CLAUSIUS perchè ha una speciale importanza didattica.

Supponiamo dapprima tutte le molecole ferme e disposte uniformemente, e una sola in movimento. Le molecole fisse siano disposte per esempio secondo i vertici dei cubi elementari in cui può dividersi il volume occupato dal gas. La distanza media tra due molecole, o meglio, tra i centri di gravità di due molecole, sarà in questa ipotesi uguale allo spigolo di un cubo elementare e possiamo chiamarlo con l. Diremo che una molecola urta in un'altra quando dopo di essersi avvicinata sufficientemente ad essa ne viene respinta; se pensiamo alle molecole come sfere elastiche l'urto avverrà quando le due sfere vengono a contatto, e allora l'elasticità ha l'effetto di una forza ripulsiva. E' dunque necessario introdurre le dimensioni delle molecole senza cui urto e ripulsione non avrebbero significato. L'ipotesi più semplice — che nel porre una teoria è sempre la prima che deve scegliersi — è che le molecole siano delle sfere elastiche. Se r è il raggio delle molecole, tutte uguali fra loro, una molecola verrà ad urtare in un altra quando il centro della prima è arrivato ad una distanza $2r$ dal centro dell'altra. Questa distanza $2r$ ha un'importanza speciale e la indicheremo con ϱ e la chiameremo il raggio della *sfera di azione* della molecola. Questo ci permette di considerare la molecola mobile come un punto senza dimensioni.

Osserviamo che tutto il volume in cui si trova il gas è un multiplo dei cubetti elementari ossia un multiplo di l mentre lo spazio occupato realmente dalle sfere di azioni delle molecole è un equimultiplo di $\frac{4}{3}\pi\varrho^3$ ossia del volume di una sfera di azione. Si potrebbe dare subito come intuitivo il teorema seguente del CLAUSIUS: la lunghezza media del cammino libero di una molecola sta al raggio della sfera d'azione di una molecola come tutto il volume del gas sta allo spazio realmente occupato dalle sfere di azione delle sue molecole, ossia chiamando con λ il cammino libero medio si avrà

$$\frac{\lambda}{\varrho} = \frac{l^3}{\frac{4}{3}\pi\varrho^3}. \tag{36}$$

da cui si ricaverebbe subito

$$\lambda = \frac{3}{4} \frac{l^3}{\pi \varrho^2} \tag{37}$$

che è appunto il valore che trova il CLAUSIUS per λ. Ma vediamo come ci si giunge.

12. — **La probabilità di una data escursione.** — Consideriamo una molecola mobile in mezzo alle altre ferme e disposte come s'è detto ai vertici dei cubi elementari di spigolo l. La direzione della velocità della molecola sia la direzione x che in generale non sarà parallela a nessuno degli spigoli del reticolato supposto. Vogliamo determinare quanto potrà procedere la molecola nella direzione x senza urtare in nessun'altra molecola. Cominciamo dal determinare la probabilità che la molecola proceda di uno elemento dx senza urtare. Corrispondentemente a questo elemento avremo nello spazio uno strato elementare compreso fra due piani perpendicolari ad x e alla distanza dx. La probabilità di atttraversare questo strato si può determinare facilmente. Immaginiamo che tutte le molecole che sono incluse in esso vengano trasportate in modo da trovarsi tutte sullo stesso piano perpendicolare ad x; trattandosi di uno strato elementare questo procedimento è legittimo. Allora la probabilità che la molecola attraversi lo strato dx è eguale a quella di attraversare questo piano senza urtare nelle molecole che vi sono distribuite. E questa probabilità sarà data dal rapporto tra la superficie libera del piano e quella occupata dalle sfere d'azione delle molecole. Per fissare le idee prendiamo sul piano l'unità di superficie; il numero di molecole contenute nel parallelepipedo di base 1 e di spessore dx sarà $n\,dx$ se n è il numero di molecole contenute nell'unità di volume. Le $n\,dx$ molecole verranno ad occupare sul piano una superficie $\pi \varrho^2 n\, dx$, mentre tutta la superficie è 1. La superficie libera sarà dunque

$$1 - \pi \varrho^2 n\, dx \tag{38}$$

E poichè la probabilità di passare attraverso questa suficie è data dal rapporto tra la superficie libera e la super-

ficie totale, e questa è l'unità, così l'espressione ultima dà senz'altro la probabilità di passare attraverso quella superficie, e con ciò la probabilità di passare lo strato dx senza urtare.

Osserviamo che per la disposizione in cui abbiamo supposto le molecole, il numero n di molecole contenute nell'unità di volume è dato da

$$n = \frac{1}{l^3} \tag{39}$$

sicchè l'ultima espressione si può anche scrivere così

$$1 - \frac{\pi \varrho^2}{l^3} dx \quad .$$

Ciò premesso vediamo come si può determinare la probabilità che una molecola percorra un cammino di lunghezza x.

Se diciamo a la probabilità che la molecola percorra un cammino eguale ad 1, quella per un cammino eguale a 2 sarà evidentemente a^2, per un cammino eguale a 3 sarà a^3, e in generale per un cammino eguale ad x sarà a^x. Conviene esprimere anche la prima probailità a in forma esponenziale. Diciamo perciò $-\alpha$ il logaritmo naturale di a, sarà negativo perchè $a < 1$. Allora.

$$a = e^{-\alpha}$$

$$a^x = e^{-\alpha x}$$

Se diciamo W la probabilità a^x, ossia la probabilità che la molecola percorra senza deviazioni un cammino di lunghezza x, sarà per la ipotesi

$$W_x = e^{-\alpha x} \tag{40}$$

Si tratta di determinare α.

Se prendiamo x abbastanza piccolo, anzi se prendiamo addirittura un elemento dx l'esponenziale corrispondente $e^{-\alpha dx}$ si può sviluppare fermandosi al secondo termine, trascurando le potenze di dx superiori alla prima. Avremo dunque

$$W_{dx} = e^{-\alpha dx} = 1 - \alpha dx$$

ma noi abbiamo già calcolato questa probabilità e abbiamo trovato

$$W_{dx} = 1 - \frac{\pi \varrho^2}{l^3} dx \quad .$$

Confrontando queste due espressioni ricaviamo subito il valore di α

$$\alpha = \frac{\pi \varrho^2}{l^3} = \pi n \varrho^2 \quad .$$

E allora l'espressione generale di W diventa

$$41) \qquad W_x = e^{-\frac{\pi \varrho^2}{l^3} x} \quad .$$

13. — **Determinazione del cammino libero medio.** — L'ultima formola ci permette di determinare la lunghezza del cammino libero medio. Seguendo sempre la dimostrazione del CLAUSIUS supponiamo che un gran numero di molecole N si muovano tutte nella direzione di x. Dividiamo il cammino progressivo in strati elementari di ampiezza dx e il numero totale N delle molecole in classi, n_1, n_2, n_3, n_r ... delle quali n_1 sono quelle che attraversano un solo strato elementare, n_2 ne attraversano due, n_3 tre ecc. Le n soddisfano all'equazione

$$n_1 + n_2 + n_3 + \ldots\ldots + n_r + \ldots\ldots = N$$

La media dei cammini percorsi sarà evidentemente data dall'espressione

$$42)\quad \lambda = \frac{n_1\,dx + 2\,n_2\,dx + n_3\,dx + \dots + r\,n_r\,dx + \dots}{N}$$

Ma poichè resta più facile determinare questo valore con processo integrale vediamo come l'ultima formola viene espressa.

Delle N molecole il numero di quelle che giungono ad una distanza x è dato dalla formola,

$$N\,e^{-\frac{\pi\,\varrho^2}{l^3}x} .$$

Di queste alcune si fermeranno nello strato dx altre proseguiranno e quelle che giungeranno ad una distanza $x+dx$ saranno evidentemente

$$N\,e^{-\frac{\pi\,\varrho^2}{l^3}(x+dx)} = N\,e^{-\frac{\pi\,\varrho^2}{l^3}x}\left(1 - \frac{\pi\,\varrho^2}{l^3}\,dx\right) .$$

La differenza tra queste due espressioni ci darà il numero delle molecole che percorreranno una distanza x e non più di questa perchè si arrestano nello strato dx. Questo numero sarà

$$43)\qquad N\,e^{-\frac{\pi\,\varrho^2}{l^3}x}\,\frac{\pi\,\varrho^2}{l^3}\,dx ,$$

ed è uno dei numeri della classe n_r che abbiamo definito; il termine corrispondente nella sommatoria 42) si otterrà moltiplicando questo numero per x ossia sarà

$$N\,e^{-\frac{\pi\,\varrho^2}{l^3}x}\,\frac{\pi\,\varrho^2}{l^3}\,x\,dx .$$

E allora la sommatoria si ridurrà all'integrale di questa espressione preso rispetto ad x per tutti i valori possibili di x compresi tra o ed ∞. Avremo

$$\int_0^\infty N e^{-\frac{\pi \varrho^2}{l^3} x} \frac{\pi \varrho^2}{l^3} x \, dx = N \frac{\pi \varrho^2}{l^3} \int_0^\infty e^{-\frac{\pi \varrho^2}{l^3} x} x \, dx ,$$

e poichè in generale

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x} x^n \, dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

nel caso presente sarà

$$\int_0^\infty e^{-\frac{\pi \varrho^2}{l^3} x} x \, dx = \left(\frac{l^3}{\pi \varrho^2}\right)^2$$

e quindi l'ultima espressione si ridurrà ad

$$44) \qquad N \frac{l^3}{\pi \varrho^2}$$

e questa espressione è il valore della sommatoria che costituisce il numeratore della 42). Se dividiamo dunque per N la 44) otteremo il valore cercato per il cammino libero medio delle molecole ossia

$$45) \qquad \lambda = \frac{l^3}{\pi \varrho^2}$$

che potrà anche scriversi

$$46) \qquad \lambda = \frac{1}{\pi n \varrho^2}$$

Ricordiamo che questo valore corrisponde all'ipotesi fatta che tutte le molecole del gas siano ferme e una sola si muova fra di esse. Se si vuole il valore di λ corrispondente al caso

vero il valore dato dalla 46) sarà evidentemente troppo grande e si dovrà ridurre secondo un fattore k che si potrà determinare in varî modi.

Scriviamo in generale che il cammino libero medio sarà

$$\lambda = \frac{k}{\pi\, n\, \varrho^2} \tag{47}$$

in cui $k < 1$.

Il CLAUSIUS trova per k il valore 3/4. La dimostrazione che egli ne da si basa su questo ragionamento. La probabilità che una molecola in un tempuscolo dt ne incontri un'altra è certo proporzionale alla velocità con cui la molecola si muove. Se tutte le molecole sono ferme e una sola si sposta con velocità c la probabilità detta sarà proporzionale a c, ma se anche le altre molecole si muovessero quella probabilità sarebbe proporzionale alla velocità relativa della molecola rispetto alla velocità delle altre.

Ebbene se tutte le molecole si muovono in tutte le direzioni ma con la velocità comune c il valore che prende la velocità relativa è precisamente $4c/3$. Ciò significa che la probabilità di incontrare una molecola nel tempuscolo dt è cresciuta dal fattore 4/3, e quindi il numero degli urti che darà in un secondo sarà cresciuto nello stesso rapporto. Ma allora la lunghezza dei tratti rettilieni della traiettoria è diminuita e precisamente secondo il fattore 3/4. Così il CLAUSIUS giunge al valore

$$\lambda = \frac{3}{4} \frac{l^3}{\pi\, \varrho^2} \tag{48}$$

Se si confronta questo valore con quello dato nella formola 37) si vede che coincidono. L'intuizione conduceva immediatamente al risultato giusto.

Altri autori con procedimenti diversi giungono a risultati molto vicini. L'espressione di λ è sempre la stessa ma varia il valore di k. Così il TAIT trova $k = 0{,}677$, il MAXWELL $k = 0{,}707$, mentre quello di CLAUSIUS è $k = 0{,}75$.

Si può giungere al valore di λ anche partendo da risultati sperimentali, per es. dalla conoscenza dell'attrito interno.

Nella tabella che segue sono riportati i valori di λ per i gas più conosciuti.

Cammino libero medio delle molecole.

Idrogeno	1704×10^{-8} cm.
Ossigeno	1020 »
Azoto	950 »
Cloro	460 »
Anidr. carb. . . .	653 »
Ossido di carb. .	959 »
Anidr. solf.sa . .	469 »
Acido solfidr. . .	600 »
Vapor acqueo . .	597 »

14. — **Attrito interno di un gas**. — Immaginiamo il gas racchiuso in un cilindro con asse parallelo all'asse z di un sistema di assi ortogonali, Siano $z_0 = c_1$ e $z_1 = c_2$ le due basi del cilindro, e siano talmente vicine che si possa trascurare l'influenza delle pareti laterali. Supponiamo che la base superiore si sposti parallelamente a se stessa, per esempio nella direzione di x, mentre la base inferiore resta fissa. Allora i vari strati orizzontali del gas prenderanno parte al moto più o meno, a seconda della loro altezza. La quantità di moto posseduta da una molecola che si trovi sopra uno strato di coordinata z sarà eguale alla sua massa m per la velocità tangenziale v di quello strato. La variazione di quantità di moto delle molecole nel senso della z sarà espresso da $m\ dv/dz$. Se consideriamo allora il movimento delle molecole attraverso una superficie ω parallela al piano xy, e ad un'altezza z, le molecole che attraversano dall'alto verso il basso hanno una quantità di moto più grande di quelle che salgono dal basso. L'eccesso della quantità di moto delle prime sulle seconde si può determinare così. Delle n molecole del gas quelle che si muovono nella direzione dell'asse z saranno $n/3$ (1), e di queste una metà andranno in un senso, e l'altra metà nell'altro. Poichè la velocità tangenziale delle

(1) Confronta pag. 39.

molecole, nella direzione x è, come abbiamo detto, proporzionale alla altezza z a cui si trova, possiamo per semplicità prenderla senz'altro eguale a z. Allora le molecole che arrivano al piano ω dall'alto e quindi partono da un'altezza $z + \gamma$. se λ è il cammino libero medio, avranno una velocità tangenziale $z + \lambda$ e quindi una quantità di moto espressa da $m\ (z + \lambda)$ e poichè, da ciò che si è detto, il numero delle molecole che attraversano l'unità di superficie ω in un secondo sarà $n\ c/6$, se c è la velocità delle molecole, così la quantità di moto che si porta sull'unità di superficie in ω in un secondo sarà

$$\frac{1}{6} n\, c\, m\, (z + \lambda)\ .$$

Dall'altra parte le molecole che attraversano ω dal basso verso l'alto portano una quantità di moto data da

$$\frac{1}{6} n\, c\, m\, (z - \lambda)\ .$$

L'effetto delle due correnti in senso opposto è dunque una perdita di quantità di moto che si effettua nello strato immediatamente sovrapposto ad ω, misurato dalla differenza delle due espressioni trovate, cioè

$$\frac{1}{3} n\, m\, c\, \lambda\ . \tag{49}$$

Questa perdita relativa all'unità di superficie è ciò che si prende come misura dell'attrito interno del gas. E' una grandezza che si può determinare sperimentalmente, e allora poichè le grandezze che compariscono nella 49) sono tutte note eccetto λ così la conoscenza dell'attrito interno può darci il valore del cammino libero medio λ .

15. — **Il raggio delle molecole**. — Nella formola di VAN DER WAALS il termine b correttivo per il volume è secondo lo stesso autore 4 volte più grande del volume proprio delle molecole se queste si suppongono sferiche. Se chiamano con r

il raggio di ciascuna molecola il volume totale di n molecole sarà

$$\frac{4}{3} \pi n r^3 ,$$

e quindi secondo VAN DER WAALS sarà

$$b = \frac{16}{3} \pi n r^3 . \tag{50}$$

Ora b è una grandezza misurabile sperimentalmente come anche l'altra costante a della stessa formola. Se si prende come unità di pressione quella di un metro di mercurio, e per unità di volume quello che assume un chilogrammo del gas a o° sotto la pressione di un metro di mercurio, i valori numerici che ha trovato il REGNAULT per a e b sono i seguenti

	a	b
Aria	0.0037	0.0026
CO^2	0.0115	0.003
H^2	0	0.00069

Altre misure sono state fatte dal ROTH e da GUYE e FRIEDRICH.

Se dunque è conosciuto il numero n delle molecole la formola 50) ci permette di assegnare il valore di r.

Se invece si conosce il cammino libero medio delle molecole dato dalla 47), tenendo conto che il ρ che vi comparisce è niente altro che il doppio del raggio della molecola, combinando la 47) con la 50) si ricava il valore di r in funzione di b e di λ. E precisamente dalla 47) si ha

$$4 \pi n r^2 = \frac{k}{\lambda} \tag{51}$$

e quindi

$$b = \frac{4}{3} r \frac{k}{\lambda}$$

da cui

$$r = \frac{3}{4} \frac{b\lambda}{k} \tag{52}$$

Se allora diamo a k il valore di CLAUSIUS si ottiene

$$r = \lambda b \tag{53}$$

Se si prende invece col MAXWELL $k = 1/\sqrt{2} = 0.707$ si avrà

$$r = \frac{3\sqrt{2}}{4} \lambda b \tag{54}$$

Dalla stessa formola 47) si può giungere in altro modo alla conoscenza di r seguendo una ipotesi dovuta a LOSCHMIDT. Sostituendo a ϱ il suo valore $2r$, ricordando che $n = 1/l^3$ e moltiplicando numeratore e denominatore per $r/3$ la 47) si può scrivere così

$$\lambda = \frac{k.\, r.\, l^3}{3 . \frac{4}{3} \pi r^3}$$

in cui l^3 è la misura del volume occupato dal gas e $\frac{4}{3} \pi r^3$ è il volume di una molecola. Ora l'ipotesi di LOSCHMIDT consiste nel porre il rapporto $l^3 / \frac{4}{3} \pi r^3$ eguale al rapporto del volume del gas a quello del liquido in cui il gas si condensa, supponendo così che il volume della sostanza allo stato liquido sia completamente occupato dalle molecole.

E' evidente che si ha così non tanto il vero volume delle molecole quanto un limite massimo di questo. Chiamando allora v_g il volume del gas e v_l quello del liquido corrispondente l'ultima formola si può scrivere

$$\lambda = \frac{kr}{3} \frac{v_g}{v_l}$$

da cui

$$55)\qquad r = \frac{3\lambda}{k}\,\frac{v_l}{v_g}$$

che dà il raggio della molecola in funzione di quantità misurabili.

Il rapporto v_l/v_g, che è anche eguale al rapporto inverso dei pesi specifici, si suol chiamare *coefficiente di condensazione*.

Il valore di questo coefficiente si può ricavare anche dalla legge LORENZ-LORENTZ che dà una relazione tra l'indice di rifrazione di una sostanza e la sua densità:

$$56)\qquad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{1}{d} = \text{cost}\ .$$

Scegliendo opportunamente le unità di misura e prendendo la densità non in rapporto all'aria o all'acqua ma in rapporto alla sostanza stessa nel suo stato aeriforme si può scrivere

$$d = \frac{v_l}{v_g} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

E allora introducendo questo valore nella 55) e prendendo per k il valore di MAXWELL l'espressione che si ricava per r è la seguente

$$57)\qquad r = 3\,\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\lambda\sqrt{2}\,.$$

I valori che si ottengono così per r non differiscono molto da quelli che si ricavano dalla 54). Sono sempre dello stesso ordine di grandezza e per alcuni corpi sono molto vicini.

Se si prende invece per il coefficiente di condensazione quello che risulta dai pesi specifici, come ha fatto il LOSCHMIDT, si hanno valori ancora dello stesso ordine di grandezza ma troppo grandi.

Nella seguente tabella sono riportati alcuni valori di r pei vari gas, secondo le due formole 54) e 57).

Raggio delle molecole

	$r = \frac{3}{4} \sqrt{2}\, \lambda b$	$r = 3\sqrt{2 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}}\, \lambda$
Idrogeno	15,9 × 10^{-9} cm.	6,7 × 10^{-9} cm.
Ossigeno	15.2 »	7.8 »
Azoto	17.2 »	10.2 »
Cloro	10.5 »	10.0 »
Anidride carb. . . .	12.9 »	8.3 »
Ossido di carb. . .	17.3 »	9.2 »
Anidride solforosa .	12.4 »	9.2 »
Acido solfidrico . .	12.0 »	11.4 »
Vapor acqueo . . .	9.4 »	4.2 »

16. — **Numero di Avogadro.**— Le formole che abbiamo ottenuto dalla teoria cinetica dei gas ci permettono anche di calcolare il numero di molecole gassose contenute in un determinato volume. Osserviamo che nella formola 51) πr^2 è la sezione massima di una molecola, $n\pi r^2$ la somma delle sezioni massime di tutte le molecole contenute nell'unità di volume. Se chiamiamo S questa somma abbiamo

$$58) \qquad S = n\pi r^2 = \frac{k}{4} \frac{1}{\lambda} ,$$

quindi

$$59) \qquad n = \frac{S}{\pi r^2} = \frac{k}{4\pi r^2 \lambda} .$$

e poichè λ ed r sono conosciute si può di qui ricavare il *numero di* AVOGADRO ossia il *numero di molecole contenute in un centimetro cubo di gas a* 0° e 760 mm.

Volendo poi il numero di molecole contenute in una molecolagrammo basta ricordare che una molecolagram-

mo ha per tutti i gas lo stesso volume per la legge di AVOGADRO, e precisamente il volume di 22420 centimetri cubici. Chiamando dunque con N il numero di AVOGADRO *per una molecolagrammo* si ha

$$N = 22420\, n$$

Il valore che si ricava per N dai vari metodi conosciuti, o dalle varie ipotesi circa il valore di k nella formola 51), oscilla intorno a questo valore

$$N = 65 \times 10^{22} ;$$

nelle varie determinazioni prende però i valori estremi di 20×10^{22} fino a 160×10^{22}.

Osserviamo che la conoscenza del numero N ci permette di calcolare per ciascun corpo il vero peso di una molecola e non soltanto il peso molecolare relativo; basterà dividere il numero di grammi che indica la molecolagrammo per il numero N.

17. — **Energia cinetica e calore specifico dei gas.** — Sia un corpo formato di particelle o molecole libere di muoversi. In uno stato stazionario le varie velocità, che le molecole possedevano in principio, si sono distribuite uniformemente per effetto degli urti scambievoli, e si potrà supporre che tutte le molecole posseggano una stessa velocità media uniforme. Se m è la massa di una molecola, c la sua velocità media, l'energica cinetica che essa possiede sarà

$$\frac{1}{2} mc^2 .$$

Se tutto il corpo contiene n molecole tutte eguali, la energia cinetica totale posseduta dal corpo sarà

$$\frac{1}{2} nmc^2 .$$

Questa grandezza dovrà essere, in generale, una funzione della temperatura assoluta del corpo, ma possiamo anche dire

che sarà proporzionale a questa. Nel caso dei gas combinando le due formole 8) e 24) ricaviamo

$$60) \qquad \frac{1}{2} nmc^2 = \frac{3}{2} RT \; .$$

essendo T la temperatura assoluta, R la costante dei gas definita sopra (1), e quindi l'energia posseduta da ciascuna molecola si potrà esprimere

$$61) \qquad e = \frac{1}{2} mc^2 = \frac{3}{2} \frac{RT}{n} \; .$$

Se si considera un grammomolecola del gas ad n si dovrà sostituire il numero N di AVOGADRO, ed R si dovrà prendere nel suo valore corrispondente.

Nelle ipotesi fatte ciascuna molecola si può muovere in una direzione qualunque. Se riferiamo il moto traslatorio a 3 assi coordinati, a ciascuna molecola compete una componente lungo ciascun asse. La teoria delle probabilità dimostra che la distribuzione più probabile in uno stato di equilibrio è quella in cui a ciascuna molecola per ciascuna componente è distribuita una egual parte di energia. Nel caso presente per ciascuna delle 3 componenti si dovrà dunque assegnare una energia.

$$62) \qquad \varepsilon = \frac{1}{2} \frac{RT}{N} \; .$$

e per tutte le molecole

$$63) \qquad E = \frac{1}{2} RT \; .$$

Il numero dei moti elementari possibili, tre nel caso considerato, rappresenta quello che si chiama il *grado di libertà* del sistema. A ciascun grado di libertà compete una quantità di energia rappresentata dalla 62).

(1) Vedi pag. 44.

Questo vale finchè le molecole si considerano come semplici punti materiali, od anche quando siano sfere perfettamente liscie e uniformi, in modo che non si debbano considerare moti di rotazione. Inoltre non si tien conto degli urti scambievoli delle molecole. Ciò è giustificato dal fatto che la durata di un urto si suppone brevissima e trascurabile rispetto alla durata del moto rettilineo negli spazi intermolecolari.

Se la forma delle molecole è più complessa saranno possibili, oltre ai tre moti elementari traslatori, altri moti di rotazione. L'energia totale del sistema prenderà una forma più complessa, ma seguiterà a valere la legge della equipartizione dell'energia per i singoli moti possibili, perchè quella legge non si fonda sulla natura delle molecole ma sulle leggi della probabilità.

Sicchè se saranno possibili un numero q di moti, in altri termini se il sistema possederà un numero q di gradi di libertà, a ciascuno di questi competerà la stessa parte di energia. E siccome nel caso del moto traslatorio sappiamo che questa parte di energia è data dalla espressione 62) se si considera una sola molecola o 63) se tutte le molecole, così se il sistema possiede q gradi di libertà ciascuna molecola dovrà possedere una energia

64) $$\varepsilon = \frac{q}{2}\,\frac{RT}{N} \quad .$$

e tutte le molecole di una molecolagrammo

65) $$E = \frac{q}{2}\,RT \quad ,$$

Se facciamo la derivata di questa espressione rispetto alla temperatura T, nell'ipotesi che T vari senza variare il volume, e quindi senza che il gas compia alcun lavoro esterno, avremo il *calore specifico del gas a volume costante* per una molecolagrammo.

Se lo indichiamo con c_v sarà

66) $$c_v = \frac{q}{2}\,R \quad .$$

Osserviamo che R è espresso qui in calorie e per molecolagrammo.

Questo risultato così semplice concorda molto bene con i risultati sperimentali finchè si tratta di gas semplici.

Immaginiamo per es. un gas monoatomico. Allora la molecola di questo gas si può assimilare ad una sfera perfettamente omogenea e liscia, per la quale non sono possibili che i 3 moti lungo i tre assi, o piuttosto soltanto questi richiedono energia. Allora il numero q dei gradi di libertà è in questo caso eguale a 3. Si ha dunque.

$$c_v = \frac{3}{2} R ;$$

e prendendo per R il valore R = 1.99

$$c_v = 2.98 . \tag{67}$$

Ora le determinazioni del calore specifico a volume costante per l'argon e per i vapori di mercurio che sono gas monoatomici hanno dato per il primo

$$c_v = 2.977 ,$$

per il secondo

$$c_v = 2.94 ,$$

in molto buon accordo col valore teorico.

Per un gas biatomico oltre ai tre moti di traslazione sono possibili anche due moti di rotazione. Abbiamo dunque 5 gradi di libertà e la formola 66) darà allora

$$c_v = 4{,}97 . \tag{68}$$

I risultati sperimentali hanno dato questi valori per l'idrogeno, l'ossigeno, l'ossido di carbonio e di azoto

H_2	$c_v = 4.85$
O_2	$c_v = 4{,}95$
CO	$c_v = 4.89$
NO	$c_v = 4.99$

Anche qui come si vede l'accordo è completo.

Non però per tutti i corpi si ha questa concordanza. Così per es. per i corpi alogeni il valore di c_v sale fino a *6.20* per il cloro, *6.84* per il bromo, *6.52* per il jodio.

Per molecole triatomiche o poliatomiche, purchè siano considerate come sistemi statici, ossia non esistano o non si tenga conto di moti interni, si hanno 6 moti possibili e quindi 6 gradi di libertà. Sarà dunque

$$c_v = 5.95 \quad . \tag{69}$$

L'esperienza ha dato per il vapor acqueo, l'anidride carbonica e l'anidride solforosa i seguenti valori:

H_2O	$c_v = 6.06$
CO_2	$c_v = 6.59$
SO_2	$c_v = 6.68$

Qui l'accordo non è così buono come negli altri casi, ma ci si avvicina ancora.

Finalmente possiamo applicare questa legge di distribuzione anche agli atomi dei corpi solidi se supponiamo gli atomi mobili, mentre le molecole restano ferme. Allora l'atomo costituisce una piccola sfera omogenea con 6 gradi di libertà, se lo supponiamo oscillare intorno ad una posizione di equilibrio. Sarà dunque anche per il calore atomico dei corpi solidi

$$c_{at.} = 5.95 \quad . \tag{70}$$

Se ricordiamo la legge di Dulong e Petit (1) che dice che tutti i solidi hanno lo stesso calore atomico e questo ha un valore vicino al 6, dobbiamo affermare che l'accordo è molto buono.

18. — **Rapporto dei due calori specifici per i gas.** — Immaginiamo una massa gassosa il cui volume sia v alla pressione p. Facciamo compiere un ciclo in questo modo. Ri-

(1) Vedi pag. 24.

scaldiamo prima il gas di una temperatura dt mantenendolo a volume costante. La quantità di calore che si deve comunicare per ciascuna unità di peso sarà $c_v\, dt$. Lasciamolo poi espandere nel vuoto fino a riprendere la pressione p primitiva. In queste condizioni l'espansione non richiede calore. Raffreddiamolo poi di dt mantenendolo alla stessa pressione p. Il gas cederà allora una quantità di calore $c_p\, dt$ per ogni unità se c_p rappresenta il *calore specifico a pressione costante*, e le forze esterne eseguiranno un lavoro espresso da $p \frac{dv}{dt}\, dt$.
Nell'ipotesi si deve avere equivalenza tra il calore assorbito e il lavoro prodotto, si potrà dunque scrivere

$$71) \qquad E\,(c_p\, dt - c_v\, dt) = p \frac{dv}{dt}\, dt$$

dove E è *l'equivalente dinamico del calore*. Questa formola che ci viene dalla Termodinamica ci permette di determinare il rapporto dei due calori specifici. Infatti se ne ricava intanto

$$72) \qquad c_p - c_v = \frac{1}{E}\, p \frac{dv}{dt} \quad .$$

D'altra parte dalla formola $pv = \alpha\, p_0 v_0\, T$ si ricava

$$p \frac{dv}{dt} = \alpha\, p_0 v_0 \quad ,$$

e quindi sostituendo nella 72)

$$73) \qquad c_p - c_v = \frac{1}{E}\, \alpha\, p_0 v_0 \quad .$$

che possiamo anche scrivere

$$74) \qquad c_p - c_v = R \quad ,$$

se R è la costante dei gas misurata in calorie.

Di qui si ricava

$$75) \qquad \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{R}{c_v} \quad .$$

e per la 66)

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{2}{q} \quad . \tag{76}$$

Quindi per un gas monatomico per cui $q = 3$ si avrà

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1.67 \quad ,$$

per un gas biatomico si ha $q = 5$ e quindi

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5} = 1.40 \quad .$$

L'esperienza conferma questi risultati come si può osservare dai valori seguenti ottenuti da vari sperimentatori.

Vapori di mercurio	c_p/c_v	= 1.67
Elio, Argon, Neon	»	= 1.65
Aria	»	= 1.41
Idrogeno	»	= 1.41 a 18°
»	»	= 1.59 a — 191°

Ma la coincidenza non è sempre così buona per forme più complesse di molecole, e la legge non vale per tutte le temperature come si può osservare nell'ultimo esempio.

In ogni modo l'accordo è tale che conferma pienamente la costituzione molecolare dei gas e in molti casi anche di liquidi e di solidi. La difficoltà si dovrebbe piuttosto trasportare sul modo di concepire la costituzione delle molecole. Ma si può anche per altra via risolvere il problema, modificando cioè apportunamente la teoria della distribuzione dell'energia. Il problema diventa allora molto più vasto perchè anche altri fatti sperimentali richiedono una revisione di quella teoria. Lo vedremo in altra parte.

19. — **La distribuzione delle velocità molecolari.** — L'ipotesi che tutte le molecole abbiano la stessa velocità è evidentemente un'ipotesi grossolana, ma i risultati che se ne ottengono si adattano abbastanza bene, come s'è visto, con

le esperienze. Ciò significa che se si potrà assegnare una legge più vicina alla realtà i risultati a cui questa legge potrà condurre non altereranno sensibilmente quelli già visti. E una legge della distribuzione delle velocità fu data dal MAXVELL fino dal 1860 (1), e non ostante le discussioni che si sono fatte e si fanno anche oggi sulle varie dimostrazioni della legge, il suo valore è stato accettato universalmente.

Mi limiterò a dare un'espressione della legge di MAXVELL e i valori che se ne deducono per la velocità rimandando a trattati speciali sulla teoria dei gas chi ne cerchi più ampia trattazione (2).

In un gas nello stato stazionario la velocità potrà variare entro limiti grandissimi da una molecola all'altra pur restando determinata la legge della distribuzione delle velocità. Evidentemente tale legge non potrà esprimersi che introducendo i concetti del calcolo delle probabilità. Supponiamo che una certa quantità di gas, priva di moto d'insieme, contenga N molecole. Se ci riferiamo per più semplicità ad un sistema di coordinate polari, la probabilità che la velocità di una molecola sia compresa entro un piccolo intervallo, cioè fra c e $c + dc$, sarà certo una funzione di c, e la distribuzione sarà uniforme in tutto lo spazio. Questa funzione secondo il MAXVELL è espressa dalla formola

$$77) \qquad A\, e^{-h m c^2} c^2\, dc$$

in cui A ed h sono costanti, e è la base dei logaritmi naturali, m la massa di una molecola, eguale per tutte. Si può facilmente dimostrare che

$$A = 4 \pi \left(\frac{h m}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} .$$

(1) C. MAXWELL. — Ph. M. 4. 19. p. 22, (1860).

(2) Vedi per es. L. BOLTZMANN, *trad. francese*. Leçons sur la Théorie des Gaz. Paris, Gauthier-Villars (1902). — J. H. JEANS, The dynamical Theory of Gases. — C. DEL LUNGO, La teoria dei gas. Bologna, Zanichelli (1919).

Sicchè il numero totale di molecole che hanno una velocità, comunque diretta, con valore compreso tra c e $c + dc$ sarà dato da

$$78) \qquad 4\pi N \left(\frac{hm}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-hmc^2} c^2 dc \quad .$$

Da questa espressione può dedursi il valore della *velocità media.* Poichè sono possibili tutte le velocità tra o ed ∞ il valore $\overline{c}$ della velocità media si otterrà moltiplicando l'ultima espressione per c, integrando tra o ed ∞ e dividendo per il numero totale delle molecole. Si avrà dunque

$$79) \qquad \overline{c} = 4\pi \left(\frac{hm}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-hmc^2} c^3\, dc = \frac{2}{\sqrt{h\pi m}}$$

Un altro valore della velocità che serve spesso di introdurre nelle formole è la *media dei quadrati delle velocità.* Se chiamiamo C^2 questa media si ricava

$$80) \qquad C^2 = \frac{3}{2hm}$$

e quindi

$$81) \qquad \overline{c} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}\, C = 0{,}92\ C$$

Finalmente il *valore più probabile* della velocità, ossia quello a cui corrisponde l'ordinata massima nella funzione di c è evidentemente dato da

$$82) \qquad c_m = \frac{1}{\sqrt{hm}}$$

Secondo la natura dei problemi si dovrà introdurre l'uno o l'altro di questi valori della velocità.

V. — I fondamenti sperimentali della teoria cinetica.

1. — **Il valore dell'ipotesi fondamentale** — La teoria cinetica dei gas è uno splendido edificio che si è andato a mano a mano completando e perfezionando. BERNOUILLI ne lanciò le linee fondamentali che ne costituivano come lo scheletro. Su questo, altri scienziati, ma specialmente il CLAUSIUS e il MAXWELL modellarono i particolari architettonici. E l'edificio è servito mirabilmente a speculare i campi già noti nella scienza e a rivelarne altri sconosciuti.

Però l'ipotesi fondamentale restava sempre soltanto una ipotesi: si suppongono i gas costituiti da particelle piccolissime perfettamente elastiche in continua agitazione. I fenomeni gassosi, la pressione, le leggi sono effetti di questa forma di aggregazione.

Nuovi studi, e fenomeni vecchi e nuovi hanno dato ormai base reale alla ipotesi fondamentale della teoria.

Se le dimensioni delle molecole sono quelle dateci dalla teoria cinetica siamo ancora troppo lontani dal potere sperare di vederle e di seguirne i movimenti. Ma abbiamo dei modi indiretti che possono fornire la prova di ciò che esiste eppur non vediamo. Se lontano da noi l'atmosfera è in movimento noi non ne vediamo i vortici, ma se nell'atmosfera sono sospesi dei corpi leggeri i loro rapidi moti e volteggiamenti ce li rivelano. Così ad un osservatore che sta sulla riva — la similitudine è del PERRIN — non sono visibili le onde che si agitano a grande distanza, ma se sulle onde è un battello, l'ondeggiamento di questo gli rivela l'agitazione delle onde che egli non sospettava. Altre volte i moti vengono da

noi percepiti con altri sensi che con la vista, per es. col tatto nel vento, con l'orecchio nelle onde sonore.

Ebbene con modi analoghi ci si rivela il continuo agitarsi delle molecole nei fluidi.

Lo studio delle soluzioni ha dato in questi ultimi anni una serie di fatti che hanno il valore di una conferma sperimentale della teoria cinetica.

Gli studi del VAN T'HOFF e di molti altri avevano già mostrato la piena analogia tra le sostanze disciolte e i gas. Le esperienze del PERRIN in questi ultimi anni hanno dimostrato la perfetta analogia tra le soluzioni colloidali, le soluzioni vere, e i gas. Ora nelle soluzioni colloidali del PERRIN i granuli sono visibili, quindi la discontinuità delle sostanze che è resa visibile in queste soluzioni risulta per analogia dimostrata nelle soluzioni vere, e nei gas.

2. — **Leggi delle soluzioni.** — Quando una sostanza solida viene disciolta in un liquido essa si comporta nello spazio che le è concesso, ossia in tutto il volume delle massa liquida, come si comporterebbe un gas in un determinato volume ad esso riservato.

Il gas libero di muoversi si espande subito fino ad occupare tutto lo spazio libero, si distribuisce uniformemente ed esercita una pressione sulle pareti del vaso. Il suo comportamento ubbidisce alla legge di BOYLE per ciò che riguarda la relazione tra pressione e volume, a quella di GAY LUSSAC per l'effetto della temperatura, e si conforma all'ipotesi di AVOGADRO circa il numero delle sue molecole. Queste tre leggi di BOYLE, di GAY LUSSAC e di AVOGADRO sono dimostrate nella teoria cinetica.

Altrettanto avviene per le sostanze disciolte. Immaginiamo in un recipiente una certa quantità di acqua che contenga disciolta una sostanza, per es. zucchero. Ogni porzione del liquido contiene una corrispondente quantità di zucchero. Aggiungiamo dell'acqua con l'avvertenza che non si mescoli alla soluzione, ma ne resti separata per la diversa densità. Sarà come quando si fosse accresciuto il volume assegnato ad un gas : il gas si distribuirebbe uniformemente in tutto il volume. Così lo zucchero si diffonde in tutto il nuovo spazio in cui si può muovere, non ostante la differenza di densità, e va pe-

netrando più o meno rapidamente nel nuovo volume di acqua aggiunto, e in poco tempo è distribuito uniformemente in tutta la massa dell'acqua.

Di più. Esso esercita una pressione sulle pareti del recipiente appunto come farebbe il gas. Lo dimostrarono le esperienze del PFEFFER fin dal 1877. Sia un vaso poroso con una parete semipermeabile, tale cioè che permetta il passaggio dell'acqua ma non quella dello zucchero. Il vaso sia ripieno di soluzione e nella sua parte superiore comunichi con un tubo che finisca in un manometro ad aria libera, e si immerga in un recipiente di acqua. Il manometro segna una differenza di livello dovuta ad una pressione esercitata dalla soluzione. Se il vaso poroso comunicasse semplicemente con un tubo verticale aperto, la pressione che la soluzione esercita sulla parete semipermeabile provocherebbe una reazione che avrebbe per effetto una penetrazione di acqua attraverso quella parete, fino a formare un tale dislivello tra il liquido esterno e il livello della soluzione nel tubo che compensa quella reazione e misura la pressione della soluzione. Questa pressione è quella che prende il nome di *pressione osmotica*. Essa è proporzionale alla quantità di sostanza disciolta nell'unità di volume dell'acqua, ossia alla sua concentrazione. Appunto come in un gas la pressione che esso esercita è proporzionale, si può dire, alla sua concentrazione, o al numero di molecole che sono presenti nell'unità di volume.

Le misure di VAN T'HOFF hanno dato per la pressione osmotica questa formola:

83) $$p = aT\frac{m}{v}$$

dove a è una costante, T la temperatura assoluta, m la massa di sostanza disciolta nel volume v del solvente, e quindi m/v è la *concentrazione*. Quella formola si può anche scrivere

84) $$pv = amT$$

che è del tutto analoga alla formola

$$pv = RT$$

dei gas, e quindi ci dice che per un valore determinato di T e di m il prodotto pv è una costante. E' la legge di BOYLE applicata alle sostanze in soluzione.

Le esperienze di PFEFFER e gli studi di VAN T'HOFF hanno anche dimostrato l'eguagliaza numerica tra la pressione osmotica e la pressione della stessa sostanza allo stato di gas. Vi sono delle sostanze, come è noto, che possono esistere sotto forma di gas e possono anche essere in soluzione. Ebbene se si prende per es. una determinata quantità di anidride carbonica allo stato di gas in un determinato volume, la pressione che essa esercita è eguale alla pressione osmotica che eserciterebbe se fosse disciolta in un volume eguale di un solvente (1).

Di più la pressione osmotica dipende dalla temperatura come ne dipende la pressione dei gas. Anzi il coefficiente di aumento di pressione per effetto della temperatura è lo stesso per i gas e per le soluzioni. In altri termini la legge di GAY LUSSAC è dimostrata sperimentalmente anche per le pressioni osmotiche.

Finalmente se in volumi eguali di uno stesso solvente si sciolgono quantità di sostanze proporzionali al loro peso molecolare, per es. un grammomolecola di ciascuna, le soluzioni hanno la stessa pressione osmotica. Viceversa se volumi eguali di soluzioni di diverse sostanze, a parità di altre condizioni esercitano pressioni eguali, le quantità di sostanze disciolte sono proporzionali ai loro pesi molecolari, o ciò che è lo stesso contengono lo stesso numero di molecole. E' la legge di Avogadro estesa alle soluzioni.

Tutto questo ci autorizza a pensare che lo stato di separazione di una sostanza disciolta sia del tutto simile a quello che possiede una sostanza allo stato gassoso.

3. — **Varie specie di soluzioni**. — Ma lo studio delle soluzioni ci insegna qualche cosa di più.

(1) C'è un'eccezione per gli elettroliti. In questi la pressione osmotica è più grande di quella che è dovuta al numero di molecole disciolte. Ciò si spiega pensando che le molecole stesse nell'elettrolite vengono separate nei loro ioni.

Sappiamo che oltre le soluzioni vere di cui fin qui si è detto, e che vengono chiamate *cristalloidi*, esistono altre forme di soluzioni nelle quali la sostanza disciolta non è tanto disgregata nel solvente in modo che sia ridotta alle ultime particelle, ossia molecole, ma si conserva in gruppi più o meno grandi di molecole. Sono quelle che prendono il nome di *colloidi* appunto perchè sono del tipo delle soluzioni di colle o di gomme. Queste soluzioni presentano le stesse proprietà delle soluzioni vere. Ma qui le particelle sospese nel liquido possono divenire visibili per la loro grandezza, in modo tale che la costituzione corpuscolare di tali sostanze nello stato di soluzione è non soltanto dimostrata, ma visibile.

Le soluzioni colloidali sono qualche cosa di medio tra le sospensioni e le vere soluzioni. Quando si mette nell'acqua una sostanza finamente polverizzata l'acqua resta torbida e si può conservare così per molto tempo. Una miscela di questo genere è ciò che si dice *sospensione*. I corpuscoli che restano sospesi nel liquido possono avere un diametro variabile da 1 a 10 micron, possono dunque esser visti anche ad occhio nudo. Le soluzioni colloidali invece contengono granuli molto più piccoli, che generalmente non superano i 20 millimicron di diametro, e sono perfettamente limpide e trasparenti.

Queste tre specie di soluzioni, le soluzioni vere, le soluzioni colloidali, le sospensioni, non costituiscono tre sistemi distinti ma formano un tipo unico che va variando con continuità col variare delle dimensioni dei corpuscoli che contiene disgregati

Quando quei corpuscoli sono sufficientemente grandi, come nelle sospensioni, essi risultano visibili anche ad occhio nudo. Col diminuire delle loro dimensioni si deve ricorrere a mezzi di ingrandimento, al microscopio. Ma se le dimensioni sono troppo piccole perchè i granuli di sostanza disciolta risultino visibili direttamente allora si ricorre ad altri mezzi.

4. — **Come si vedono i granuli. Ultramicroscopio.** — L'osservazione dei granuli visibili delle soluzioni colloidali si rende possibile per il fenomeno di diffrazione a cui danno luogo quando siano convenientemente illuminate. E' un feno-

meno del tutto analogo a quello che si verifica per i corpuscoli atmosferici, e che è noto sotto il nome di *fenomeno di* TYNDALL, per cui un raggio solare ci fa vedere i piccoli granelli di polvere sospesi nell'aria, e che direttamente non erano percettibili. La luce solare colpendo lateralmente quei granuli ne viene diffratta e rende visibili i centri di diffrazione.

L'*ultramicroscopio* risolve appunto questo problema. E' un microscopio ordinario per ciò che riguarda lo strumento ottico di ingrandimento. Ma l'illuminazione dell'oggetto viene fatta soltanto lateralmente in modo che i raggi non penetrano nel cono del microscopio e quindi il campo visivo resta oscuro e solo si rendono visibili i corpuscoli sospesi nella soluzione perchè divengono centri di diffrazione. Essi non risultano dunque visibili nella loro forma e nelle loro dimensioni, ma come centri distinti fra loro, e si possono contare e seguire nel loro movimento.

In questo modo si rendono percettibili corpuscoli la cui esistenza non si potrebbe rivelare con visione diretta. Nel microscopio ordinario con un ingrandimento di mille diametri risultano visibili oggetti con un diametro di circa un decimo di micron ossia dell'ordine di 10^{-5} cm. Con ingrandimento anche maggiore si può giungere poco al disotto di quelle dimensioni, ma con l'ultramicroscopio si possono vedere corpuscoli le cui dimensioni raggiungono appena qualche cifra dell'ordine di 10^{-7}.

5. — **La discontinuità delle sostanze disciolte.** — In tutte le sospensioni, e in molte soluzioni colloidali i granuli della sostanza solida distribuiti nella massa liquida sono visibili, o ad occhio nudo, o col microscopio direttamente, o indirettamente con l'ultramicroscopio. In queste dunque la discontinuità è visibile e non richiede altra dimostrazione.

Quando i granuli sono talmente piccoli da non esser percepiti neppure per diffrazione, allora la soluzione apparisce all'osservazione come un semplice liquido, e si dice *otticamente vuota*.

Tutte le soluzioni propriamente dette sono otticamente vuote, e lo sono anche molte soluzioni colloidali. In molti casi però si può ancora da una soluzione otticamente vuota ottenere un graduale ingrandimento dei granuli

fino a renderli visibili. Per le soluzioni colloidali di metalli ciò si ottiene con un processo di riduzione. Questa provoca un agglomeramento dei piccoli granuli intorno ad uno stesso centro di attrazione, e, sottoponendo all'osservazione ultramicroscopica il fenomeno, si può seguire il formarsi di quei nuclei e l'accrescersi continuo di granuli che si rendono visibili, prima per diffrazione, e poi anche per visione diretta. Sono belle a questo proposito le esperienze del ZSIGMONDY, del BILTZ, di LINDER e PICTON. In una soluzione colloidale di oro il ZSIGMONDY (1) dalla conoscenza della quantità di oro contenuto nell'unità di volume del liquido e dalla numerazione delle particelle che si rendevano visibili, con l'ipotesi che i granuli primitivi fossero di forma sferica e avessero lo stesso peso specifico dell'oro comune, ha potuto determinare le dimensioni dei granuli primitivi invisibili. Il raggio di queste sferette risultò compreso fra 0,8 e 1,7 millimicron. Se si ricorda che le dimensioni delle molecole sono dell'ordine di 10^{-9} cm. si capisce come tali soluzioni colloidali siano vicine alle vere soluzioni in cui le singole molecole sono separate.

L'andamento continuo da un tipo all'altro di soluzione, e con ciò la discontinuità della sostanza disciolta anche nelle soluzioni otticamente vuote, è stato dimostrato da THE SVEDBERG (2) per il loro modo di comportarsi nell'assorbimento della luce. Egli preparò una serie di soluzioni colloidali d'oro con granuli sempre decrescenti, mediante un processo di raffinamento e di setacciamento. Le più fine delle soluzioni erano otticamente vuote. Egli mandava un raggio di luce attraverso uno strato di soluzione di un centimentro di spessore e determinava l'assorbimento subìto. Questo cresceva dapprima rapidamente col diminuire delle dimensioni delle particelle, raggiungeva un massimo e poi decresceva lentamente. Invece il rapporto fra l'assorbimento e il numero di particelle presenti nell'unità di volume, ossia l'assorbimento di una particella, o ciò che può chiamarsi l'*assorbimento specifico*, diminuiva col diminuire delle dimensioni delle particelle, dapprima lentalmente, poi più rapidamente ma sempre

(1) ZSIGMONDI R., Zeits. f. phys. Chem. 56, p. 65 (1906).

(2) THE SVEDBERG, Zeits. f. phys. Chem. 65, p. 624 (1909) e segg.

nello stesso senso e con continuità. Siamo qui in presenza di una proprietà caratteristica delle soluzioni e troviamo che la sua grandezza varia con continuità dalle soluzioni colloidali con granuli visibili fino alle soluzioni cristalloidali.

Viceversa: le proprietà che abbiamo riconosciuto nelle soluzioni, ossia la loro analogia con i gas si estendono dalle soluzioni vere alle soluzioni colloidali. Ne abbiamo belli esempi nelle esperienze del PERRIN delle quali parleremo in seguito.

Le leggi della diffusione, e i fenomeni dovuti alla pressione osmotica si verificano anche nelle soluzioni colloidali. Naturalmente qui i fenomeni sono meno sensibili perchè la mobilità dei granuli diminuisce fortemente col crescere delle loro dimensioni.

Anche i fenomeni della ionizzazione elettrolitica si riscontrano nelle soluzioni colloidali. E quando i granuli sono visibili si può seguire il moto degli anioni e dei cationi. Lo hanno dimostrato le belle espereienze di COTTON e MOUTON. Se la soluzione è immersa in un campo elettrostatico alternato i granuli si mettono in oscillazione, e all'ultramicroscopio si vede la loro traiettoria che ai punti estremi è più luminosa e si compie con periodo eguale a quello del campo.

6. — **Le esperienze del Perrin.** — Le ricerche del PERRIN sono state guidate da questo concetto. E' noto, specialmente per gli studi del VAN T'HOFF, che le leggi dei gas, quella di AVOGADRO, di BOYLE e di GAY LUSSAC valgono anche per le soluzioni diluite, quando si consideri in queste la pressione osmotica, ossia quella esercitata dalle molecole della sostanza disciolta. E questa verifica delle leggi non dipende dalle dimensioni delle molecole, perchè valgono tanto per sostanze le cui molecole contengono anche un centinaio di atomi, come per quelle monoatomiche o biatomiche. E allora dovranno anche valere per sostanze sospese in raggruppamenti di molecole, ossia nelle emulsioni, nelle quali i granuli divengono visibili. L'induzione a priori certo non è permessa, ma il pregiudizio può esser sufficiente per giustificare la ricerca sperimentale. E quando la risposta delle esperienze fosse positiva, è evidente che dai fenomeni che si verificano nei granuli visibili si può risalire alla conoscenza di grandezze

o di fatti che per le molecole invisibili conoscevamo solo teoricamente, e che verrebbero così ad avere un fondamento sperimentale.

E questo è ciò che ha fatto il PERRIN e con risultati che hanno un valore veramente dimostrativo.

La prima legge che egli ha sottoposto alla verifica sperimentale è stata quella di LAPLACE sulla distribuzione verticale delle molecole sottoposte contemporaneamente alla forza di gravità e alle forze dovute agli urti scambievoli. Consideriamo una colonna verticale nell'atmosfera, nella supposizione che la temperatura e le altre condizioni atmosferiche restino costanti in tutta l'altezza.

La densità dell'aria va diminuendo con l'altezza, e con la densità diminuisce la pressione. Prendiamo una colonna di sezione unitaria e chiamiamo dp la variazione di pressione in uno strato di altezza dh le cui sezioni estreme siano alla pressione p e $p + dp$. E' chiaro che la variazione dp deve essere eguale al peso della massa di gas compresa in quello strato, ossia a gdm se dm è quella massa. Il valore di dm si può determinare osservando che la densità del gas alla pressione p è dato da M/v quando con M si esprima la massa di una molecolagrammo e con v il volume da essa occupato a quella pressione. Sicchè sarà

$$dm = \frac{M}{v} dh \quad ,$$

dove dh è il volume dello strato che consideriamo. Avremo dunque per quanto si è detto

$$dp = g \frac{M}{v} dh \quad ; \tag{85}$$

e poichè $pv = RT$ potremo scrivere

$$\frac{dp}{p} = g \frac{M}{RT} dh \quad ,$$

da cui integrando fra p_0 e p corrispondenti alle altezze *zero* ed h avremo

$$\log \frac{p_0}{p} = \frac{Mgh}{RT} \quad . \tag{86}$$

e ne risulta per p la forma

87) $$p = p_0 e^{-ch}$$

in cui $c = \frac{Mg}{RT}$ è una costante.

Questa formula ci dice che se le altezze crescono come i termini di una progressione aritmetica, le pressioni diminuiscono in progressione geometrica. La rapidità della diminuzione di pressione in funzione dell'altezza è naturalmente tanto più grande quanto più grande è la massa delle molecole, e quindi la densità del gas.

Il PERRIN, invece che con un gas, ha sperimentato con una emulsione. Questa deve essere convenientemente preparata con una serie di setacciamenti e di separazioni per centrifugazione, in modo che contenga soltanto granuli di una determinata grandezza e presso a poco eguali. Preparata l'emulsione si può determinare in vari modi la densità e le dimensioni dei granuli che sono ben visibili al microscopio. Il PERRIN riempiva di tale soluzione una piccola pozzetta di forma cilindrica, profonda 1/10 di millimetro e chiusa da un coprioggetto che ne rende piana la superficie superiore.

I granuli, lasciati in riposo, prendono una distribuzione di equilibrio sotto l'effetto della forza di gravità e dei moti browniani provocati dagli urti delle molecole. Con un buon microscopio si può mettere in fuoco ed anche fotografare la sezione del cilindro ad una profondità determinata.

Si ha così il modo di contare il numero di particelle distribuite a varie altezze, e quindi la legge di rarefazione delle particelle in funzione dell'altezza, o, che è lo stesso, la legge di variazione della pressione osmotica con l'altezza.

Se la legge di LAPLACE vale anche in questo caso, la formula 86) si modifica così. Il rapporto p_0/p si può sostituire con l'altro n_0/n del numero delle particelle, la massa M di una grammomolecola sarà qui data dal numero N di AVOGADRO moltiplicato per la massa di una partiecla. Questa a sua volta sarà data dal prodotto del volume della particella, che supporremo sferica, per la densità, osservando che si deve tener conto della densità efficace perchè le particelle sono im-

merse in un liquido. Quindi se δ è la densità del liquido e Δ quella propria dei granuli e a il raggio di questi, la massa di un granulo sarà

$$88)\qquad \frac{4}{3}\pi a^3(\Delta - \delta) \quad ,$$

e la massa di una molecolagrammo di granuli sarà

$$N\frac{4}{3}\pi a^3(\Delta - \delta) \quad .$$

Così la formola 86) si può scrivere

$$89)\qquad RT\log\frac{n_0}{n} = N\frac{4}{3}\pi a^3(\Delta - \delta)\,gh \quad .$$

Ora il PERRIN contava generalmente il numero dei granuli esistenti su quattro sezioni ad altezze diverse, alla distanza di 30 μ, l'una dall'altra, e precisamente alla altezza di 5 μ, 35 μ, 65 μ, 95 μ, e trovò costantemente che i numeri di granuli variavano secondo i termini di una progressione geometrica come per il caso delle molecole gassose.

Egli ha contato circa 13000 granuli e la distribuzione a quelle altezze dava numeri proporzionali a

100 44 22.6 12

I numeri teorici dati dalla progressione geometrica sarebbero

100 48 23 11.1,

mentre quelli in progressione aritmetica darebbero

100 71 42 13.

La concordanza è ottima. Si può dunque asserire che la legge di distribuzione dei gas nelle altezze vale

anche per i granuli visibili sospesi in una soluzione.

Ma la 89) permette anche di determinare il numero N di AVOGADRO. Infatti nella formola tutte le grandezze sono misurabili, eccetto N, e si può ricavare

$$90) \qquad N = \frac{RT \log \frac{n_0}{n}}{\frac{4}{3} \pi a^3 (\Delta - \delta) g h} .$$

Era ben importante vedere se questa grandezza N assume qui lo stesso valore che nella teoria cinetica dei gas, e se si conserva costante per le varie specie di emulsioni.

Il PERRIN eseguì perciò dieci serie di misure facendo variare da una serie all'altra le varie grandezze che compariscono nella 90). I valori così trovati per N coincidono pienamente con quelli dedotti dalla teoria cinetica, e oscillano, per le diverse serie, da un minimo di 50×10^{22} ad un massimo di 75×10^{22} con una media molto vicina al valore.

$$N = 70 \times 10^{22}.$$

E' importante il fatto che la distribuzione si mantiene costante, finchè rimangono costanti le altre grandezze, per un tempo illimitato. Ciò è dovuto ai moti prodotti dagli urti scambievoli delle molecole.

Fra le serie studiate dal PERRIN ve n'è una in cui la densità $\Delta \cdot \delta$ è negativa, i granuli sono più leggeri del solvente (glicerina). Anche per questa la distribuzione e il numero N concordano con la legge, soltanto è nella parte superiore che i granuli si addensano, invece che al basso.

L'influenza della temperatura è quella prevista, un abbassamento di temperatura avvicina i granuli, un inalzamento li allontana, ogni volta che si ritorna alla stessa temperatura si ritrova esattamente la stessa distribuzione.

Il raggio dei granuli era ordinariamente di qualche decimo di micron.

7. — **Moti browniani.** — Piccole particelle, delle più piccole fra quelle che sono ancora visibili con forti mezzi di ingrandimento, sospese in un fluido, in particolare in un liquido, restano in continua agitazione senza che questa sia provocata da un agente esterno, e senza seguire leggi determinate eccetto quelle che sono proprie del calcolo delle probabilità e della distribuzione dell'energia.

Il fenomeno fu visto per la prima volta dal BROWN botanico inglese nel 1827 (1). Egli osservò al microscopio che granelli di polline della *Clarkia pulchella* immersi nell'acqua avevano dei moti di agitazione incessanti. Il fenomeno si ripeteva anche con polline di altre sostanze, anzi anche con polvere di sostanze inorganiche, il che escludeva l'ipotesi che fossero dovuti a fenomeni di vita di quei granelli. Si può dire in generale che ogni volta che si hanno particelle sufficientemente piccole, sospese in un fluido, esse restano in un continuo movimento in qua e là, in su in giù, di traslazione, di rotazione, senza nessuna regolarità, senza nessuna tregua. Il fenomeno non diminuisce col tempo e non è influenzato dalle cause esterne. Esso è perfettamente visibile all'ultramicroscopio, ma spesso anche con un microscopio semplice.

Per molto tempo non si seppe dare nessuna spiegazione del fenomeno. Il WIENER per il primo nel 1863 (2) disse che la causa doveva cercarsi nella natura stessa del liquido, e la sua affermazione fu confermata da tutti gli sperimentatori successivi. Ora cause interne, inerenti allo stato fluido della sostanza in cui le particelle sono sospese, potevano essere o forze elettriche o urti molecolari. La prima ipotesi si esclude subito perchè il tipo di agitazione in cui si vedono le particelle è tale che anche uno sperimentatore poco esperto non può attribuirla a causa di natura elettrica; inoltre è stato anche sperimentalmente dimostrato dallo SVEDBERG (3).

(1) R. BROWN, Pogg. Ann. 14, p. 294 (1828).

(2) CHR. WIENER, Pogg. Ann. 118, p. 79 (1863).

(3) THE SVEDBERG, *Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen*. Upsala, 1907.

Resta dunque che i moti siano dovuti agli urti molecolari. Immaginiamo la particella sospesa in mezzo alla massa fluida come sarebbe una sfera in mezzo ad una nebbia di proiettili che si lanciano in tutte le direzioni. In ogni istante arrivano sulla sfera un numero assai grande di proiettili, e se le dimensioni della sfera sono abbastanza grandi si può asserire, secondo i criteri delle probabilità, che ad ogni istante la distribuzione dei punti colpiti è uniforme su tutta la sua superficie; e allora le spinte che essa riceve in un senso sono neutralizzate da quelle che riceve in senso opposto e la risultante di tutte queste azioni è nulla. Ma quando il numero degli urti non è abbastanza grande da raggiungere l'uniformità di distribuzione, come quando la sfera sospesa non è sufficientemente grande, la somma di tutti gli urti non si annulla, e la sfera è sottoposta all'effetto di una risultante la cui direzione varia da un istante all'altro, la cui intensità, però, varierà solo entro piccoli limiti.

Si comprende come la mobilità delle particelle sospese in un fluido sarà tanto maggiore quanto minore è la loro massa, in modo tale che la loro agitazione si rende visibile solo quando sono sufficientemente piccole.

E la piccolezza delle particelle è anche richiesta da un altro fatto. Acciocchè queste restino sospese quando, come in generale avviene, la loro densità non è perfettamente eguale a quella del fluido in cui si trovano, è necessario che la forza di gravità sia vinta dagli urti molecolari. Quanto più grande dunque è la densità relativa delle particelle rispetto al fluido, tanto più piccole devono essere le dimensioni loro perchè se ne renda apprezzabile l'agitazione.

Questo concetto sulla natura dei moti browniani fu svolto perfezionato da DELSAUX e CARBONELLE (1877) poi dal GOUY (1898) e più recentemente EINSTEIN (1) e SMOLUCHOWSKI (2) ne hanno data la teoria.

Il PERRIN (3) infine ha sottoposto il concetto e la teoria al controllo sperimentale.

(1) EINSTEIN, Drude's Ann. 17, p. 549 — 19, p. 289, 371 (1906).
(2) M. v. SMOLUCHOWSKI, Drude's Ann. 21, p. 756 (1906).
(3) PERRIN, C. R. 146, p. 967 — 147, p. 530, 594 e altrove.

8. — **Leggi dei moti browniani.** — Gli studi sperimentali del PERRIN confermarono la ipotesi della natura cinetica dei moti browniani.

EINSTEIN aveva svolto la teoria di tali moti considerandoli appunto come analoghi ai fenomeni della teoria cinetica dei gas. Secondo tale concetto i moti browniani devono presentare la caratteristica dei moti che non seguono nessuna legge, e per ciò stesso cadono sotto le leggi del calcolo delle probabilità.

L'EINSTEIN ha portato le sue ricerche teoriche in un campo che solo era verificabile. Non è possibile studiare il moto dei granuli di BROWN in modo da poterne determinare una velocità media, perchè i movimenti sono sì rapidi che, per quanto si rendano piccoli gli intervalli di tempo nei quali si osserva la posizione dei granuli, non è possibile calcolare il cammino fatto dal granulo in quel tempo. Ciò che è possibile calcolare è lo *spostamento* totale che subisce un granulo in un intervallo di tempo determinato, chiamando così la distanza fra la posizione iniziale del granulo e la posizione finale, o più esattamente, poichè importa anche la direzione, il segmento rettilineo che congiunge i due punti estremi.

Fissando l'attenzione a questi spostamenti si deve vericare:

1. che le proiezioni ξ di tali spostamenti di una durata τ sopra un asse arbitrario Ox devono ripartirsi intorno al valore zero come prevedono le leggi della probabilità:

2. che il quadrato medio ξ^2 di tali spostamenti varia proporzionalmente alla durata τ in modo che ξ^2 / τ resta costante per una stessa specie di granuli;

3. che la diffusione dei granuli avviene secondo la legge nota per le soluzioni, e il coefficiente di diffusione D soddisfa alla equazione nota

$$D = \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{\tau} \quad . \tag{91}$$

Da queste posizioni l'EINSTEIN deduce le leggi cui devono verificare i granuli di BROWN.

In particolare non sarebbe difficile dimostrare con l'EINSTEIN, che il quadrato dello spostamento medio è legato alle

costanti note, e al raggio a dei granuli e al coefficiente η di attrito interno di viscosità dell'emulsione, dalla uguaglianza

$$\frac{\xi^2}{\tau} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi a \eta} \quad . \tag{92}$$

Questa relazione costituisce la legge del moto traslatorio dei granuli di BROWN. Analogamente se ne può dare un'altra relativa al moto rotatorio. Chiamando A^2 il quadrato medio della componente della rotazione intorno ad un asse durante un tempo τ si ha

$$\frac{A^2}{\tau} = \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi a^3 \eta} \quad . \tag{93}$$

Il PERRIN ha sottoposto a verifica sperimentale queste leggi misurando un numero molto grande di spostamenti ξ di granuli seguendoli col microscopio, e i risultati sono stati pienamente conformi alle previsioni.

In particolare si può osservare che la 92) permette di determinare il valore di N dal moto di traslazione dei granuli, e questa determinazione costituisce una nuova verifica delle leggi e delle ipotesi sulle quali esse sono fondate. I valori che il PERRIN ricava per N da sette serie diverse di misure, fatte su granuli di diversa specie, e in condizioni diverse, hanno dato per N valori che oscillano fra 55×10^{22} e 80×10^{22} con una media ancora vicino a 70×10^{22}.

Le esperienze di PERRIN si sono anche estese al moto rotatorio dei granuli e alla determinazione del coefficiente di diffusione secondo la teoria di EINSTEIN, dando sempre delle verifiche che sorprendono per la coincidenza dei valori delle grandezze così dedotti con quelli dedotti per vie tanto diverse.

Recentemente il VAN DER WAALS (1) ha dato una nuova teoria dei moti browniani che si allontanerebbe da quella d'EINSTEIN.

(1) VAN DER WAALS — K. Ak. Amsterd. Proc. — 20, p. 1254 (1918).

9. — L'azzurro del cielo. — Lo studio della luce riflessa dall'atmosfera terrestre ha portato un'altra bella conferma per la natura molecolare discontinua dei gas. Il bel colore azzurro del cielo è senza dubbio dovuto ad una riflessione dei raggi solari, e i centri di riflessione non possono essere che le molecole dell'aria. Infatti bisogna escludere l'ipotesi che ciò si debba al pulviscolo atmosferico o alle sferette di vapor acqueo, perchè la colorazione azzurra non sparisce ma piuttosto diviene più pura ed intensa sollevandosi nell'atmosfera, sui monti, e nelle giornate perfettamente asciutte. Questa osservazione fu fatta da LORD RAYLEIGH fin dal 1871. Fu egli appunto che emise per il primo l'ipotesi che il colore del cielo fosse dovuto ad un fenomeno di riflessione laterale prodotta dalle molecole dell'aria (1). Si tratta dunque di un fenomeno analogo a quello di TYNDALL. Nel fenomeno di TYNDALL, di cui si trae profitto nell'ultramicroscopio, i centri di diffrazione sono granuli di pulviscolo, o piccoli raggruppamenti di molecole nelle soluzioni, ma LORD RAYLEIGH ha dimostrato che un fenomeno analogo si può avere anche dalle molecole dell'aria. In questa ipotesi la luce del cielo osservata in una direzione normale ai raggi solari deve essere fortemente polarizzata, il che è stato confermato dalla osservazione. La quantità di luce diffratta dalle molecole non può essere che piccolissima, ma questa piccolezza è compensata dal numero grande delle molecole.

LORD RAYLEIGH seguendo i concetti della teoria elettromagnetica della luce ha anche dato la legge del fenomeno, calcolando il rapporto che deve passare tra l'intensità della luce riflessa dall'atmosfera, e quella dell'irraggiamento solare diretto (2). Da questa legge risulta che l'intensità della luce diffusa è inversamente proporzionale alla quarta potenza della lunghezza dell'onda, e al numero N di AVOGADRO. La stessa legge è stata trovata per altra via dal KEESOM. Una conseguenza immediata di ciò è che nella luce atmosferica devono abbondare i raggi di piccola lun-

(1) J. W. STRUTT (LORD RAYLEIGH). *On the Light from the Sky,* etc., Ph. M. v. 41, p. 107 (1871).

(2) LORD RAYLEIGH. *On the electromagnetic Theory of Light.* Ph. M. v 12, p. 81 (1881); vedi anche Ph. M. v. 47, p. 375 (1889).

ghezza d'onda. Basta pensare che i raggi violetti hanno una lunghezza d'onda che è circa 1/2 di quella del rosso e quindi l'intensità della luce violetta diffusa è 16 volte più grande di quella rossa. Da ciò il colore azzurro.

La formola di LORD RAYLEIGH dà anche il modo di determinare il numero N di AVOGADRO.

Vari studiosi si sono occupati della verifica sperimentale della legge. L'osservazione ha dimostrato che l'esponente da attribuirsi a λ non è sempre il 4 ma un numero vicino, che varia secondo i casi. Per il numero N i valori che si ottengono sono dell'ordine di quelli trovati per vie diverse.

(1) Confr. D. PACINI. *Il blu del cielo e la costante di Avogadro*. N. C. v. 10, p. 131 (1915).

VI. — I corpuscoli elettrici

1. — **Il quarto stato della materia.** — Il FARADAY avea pensato ad un quarto stato della materia che fosse lontano dallo stato gassoso quanto questo lo è dal liquido; lo stato della *materia raggiante*. A misura che ci allontaniamo dallo stato solido verso il liquido, e poi verso il gassoso, le proprietà fisiche dei corpi, osservava egli, vanno diminuendo in numero e varietà; ciascuno stato va perdendo alcune delle proprietà che si ritrovano nello stato precedente. La durezza dei solidi sparisce nei liquidi, spariscono le forme cristalline, spesso sparisce il colore. Allo stato gassoso mancano completamente tutte le varietà di durezza, opacità, colore, elasticità, forma, che rendevano quasi infinite le specie dei solidi e numerose quelle dei liquidi. I gas sono tutti trasparenti ed elastici e differiscono di poco fra loro per il peso e per qualche accenno di colore.

Queste diminuzioni delle proprietà della materia non devono arrestarsi allo stato gassoso, ma estendersi fino ad un nuovo stato in cui tutti i corpi raggiungono il massimo di rarefazione e conservano il minimo delle proprietà della materia, quelle essenziali, e non differiscono più tra loro. Questo è presso a poco il concetto di *materia raggiante*.

Il FARADAY, come spesso avviene per i grandi ingegni, preveniva i tempi. Egli non diceva come era costituito questo nuovo stato, ma ne intuiva l'esistenza e ne assegnava le proprietà.

Noi possiamo dire oggi, ad un secolo di distanza da FARADAY, che questo nuovo stato esiste, e che l'elemento in esso non è più l'atomo. Questo ente elementare che era stato considerato sempre come indistruttibile ed indivisibile, ha per-

duto questa sovranità della materia; l'atomo si sgretola in elementi più piccoli che hanno perduto le varietà specifiche che esistevano negli atomi.

I fatti sperimentali sono conosciuti; basti qui ricapitolarli brevemente.

2. — **I corpuscoli negativi.** — I fenomeni principali che si verificano nella scarica elettrica entro un tubo a gas molto rarefatto sono noti ormai da circa quarant'anni. Furono studiati per la prima volta da CROOKES. Prima di lui aveano studiato fenomeni analoghi il PLÜCKER (1) prima, e poi il HITTORF (2), ma non così completamente come potè fare il CROOKES. Egli osservò che la scarica uscente dal polo negativo, o catodo, sotto forma di materia raggiante, come egli la chiamava seguendo le idee di FARADAY, rendeva fosforescente il vetro sulla parete di fronte, e se si frametteva un ostacolo metallico questo dava ombra, sicchè la fosforescenza non si manifestava che nei punti che potevano vedere il catodo. Osservò inoltre che i raggi uscenti dal catodo erano deviati da un campo magnetico. Essi trasportano energia, possono far girare una ruota a palette e possono arroventare una lamina di platino posta sul loro cammino (3).

Sulla natura di questi raggi, che per uscir dal catodo vennero detti *raggi catodici*, si è discusso per molto tempo. Secondo alcuni, fra i quali erano specialmente fisici tedeschi, i raggi erano vibrazioni dell'etere, analoghe a quelle della luce; secondo altri, e specialmente fisici inglesi, essi erano corpuscoli elettrizzati negativamente che uscivano dal catodo e possedevano una grande velocità.

Le ricerche successive hanno convalidato la seconda ipotesi ed escluso la prima. La deviazione che i raggi catodici subiscono per effetto del campo magnetico è appunto quella che si deve avere per corpuscoli carichi negativamente.

Se immaginiamo il cammino dei corpuscoli negativi oriz-

(1) PLUCKER, Pogg. Ann., 105, 70 (1858).

(2) HITTORF, Pogg. Ann., 136, I (1869).

(3) CROOKES WILLIAM, *Sulla materia raggiante*. Conferenza tenuta a Sheffield il 22 ag. 1879 alla Brit. Ass. f. adv. of. Sc. — Ann. de Chim., et Ph. 5ª serie, t. XIX, p. 195 (1880).

zontale da Est verso Ovest, e il campo magnetico orizzontale da Nord verso Sud, la forza che fa deviare i corpuscoli dal loro cammino è verticale e diretta verso il basso, secondo la nota legge del FLEMING. (1) Ora tale è appunto la deviazione che subiscono i raggi catodici.

Inoltre il PERRIN (2) ha dimostrato che se i raggi catodici cadono sopra una lamina metallica comunicano ad essa una carica negativa.

Finalmente i raggi catodici sono deviati anche da un campo elettrostatico. Il THOMSON riuscì a dimostrarlo adoperando un tubo a gas molto rarefatto. L'esperienza presenta una speciale difficoltà per il fatto che il poco gas presente nel tubo ionizzandosi diviene conduttore e il campo elettrico non esiste più. Nell'esperienza del THOMSON vengono disposti nell'interno del tubo e parallelamente al cammino dei corpuscoli due piatti metallici collegati con i due poli di una batteria; i raggi catodici vengono deviati, e precisamente sono attirati dal piatto positivo.

Tutto questo conferma ampiamente l'ipotesi corpuscolare sulla natura dei raggi catodici.

I corpuscoli negativi che li costituiscono presero il nome di *elettroni*, nome che fu dato per primo da J. STONEY nel 1874.

Non è soltanto nei raggi catodici che si riscontrano gli elettroni. Se ne possono ottenere dai metalli arroventati e dalle fiamme. Anche spontaneamente da molti corpi escono elettroni, in modo speciale ne escono in grande quantità da quei corpi che si dicono *radiattivi*.

Quanto alla natura degli elettroni importa conoscere la

(1) La legge di FLEMING serve a determinare il senso dello spostamento che subisce un filo di corrente immerso in un campo magnetico, o viceversa, la corrente che si genera in un conduttore al quale si comunica un certo spostamento in un campo magnetico. Nell'uno e nell'altro caso si può ricorrere alla legge seguente: si dispone la mano sinistra in modo che la palma si opponga alle linee di forza magnetiche, e l'indice sia nel senso dell'elemento conosciuto — corrente o spostamento. — Allora il pollice disposto perpendicolarmente all'indice nello stesso piano della palma indica il senso dell'elemento incognito — spostamento o corrente.

(2) PERRIN, C. R., t. CXXI, p. 1130 (1895).

loro velocità, la loro carica elettrica, la loro massa materiale o ciò che ne tiene le veci.

3. — **Velocità degli elettroni nei raggi catodici.** — Si può determinare con un metodo molto elegante dovuto al THOMSON.

Sappiamo che i raggi catodici sono deviati tanto da un campo magnetico come da un campo elettrico. Nel primo caso, se chiamiamo con H l'intensità del campo, la forza che farà deviare i raggi sarà proporzionale al campo e alla corrente generata dal moto dei corpuscoli. Questa corrente a sua volta sarà data dal prodotto della carica di un elettrone, che diremo e, per la velocità con cui si muove, e che diremo v. Sicchè potremo scrivere che la forza esercitata dal campo magnetico sopra un elettrone è rappresentata da

$$H\, e\, v. \tag{94}$$

L'azione del campo elettrico è invece proporzionale al campo e alla carica dell'elettrone. Se chiamiamo con X l'intensità di quello, la forza esercitata sull'elettrone sarà

$$X\, e. \tag{95}$$

Ora noi possiamo far agire contemporaneamente i due campi sullo stesso fascio di raggi e disporre le cose in modo che le due deviazioni che ne sono l'effetto siano nella stessa direzione, ma in senso inverso. Allora i due effetti si sottrarranno e si potranno regolare l'intensità in modo che i due effetti siano eguali d'intensità, e quindi il fascio di raggi catodici non sia deviato in nessuna parte. Quando questa condizione è stata raggiunta sarà dunque

$$H\, e\, v = X\, e,$$

e poichè le intensità H ed X possiamo misurarle, così possiamo ricavare di qui il valore di v;

$$v = \frac{X}{H}\,. \tag{96}$$

I valori trovati per v sono variabili a seconda della maggiore o minore rarefazione del gas contenuto nei tubi. Quando il vuoto è molto spinto ossia la rarefazione è grande, la velocità v è dell'ordine di 10^{10} cm, ossia circa 1/3 della velocità della luce. Per rarefazioni minori diventa dell'ordine di 10^{9}.

In ogni caso la velocità è sempre più grande di quella che si conosce per qualunque specie di corpo, e varie migliaia di volte maggiore della mobilità delle molecole più rapide.

4. — **Il rapporto tra la carica elettrica e la massa d'inerzia dell'elettrone.** — L'azione di un campo elettrostatico sopra un elettrone ci permette di determinare il rapporto fra la massa elettrica, o carica dell'elettrone, che abbiamo chiamato con e, e la sua massa materiale m. Per evitare qui la questione se l'elettrone abbia o no una massa materiale, o la sua massa sia tutta di natura elettromagnetica, la massa m potrà dirsi *massa d'inerzia.*

Se sopra un fascio orizzontale di raggi catodici si fa agire un campo elettrico verticale, l'azione di questo sui corpuscoli sarà paragonabile all'azione della gravità sopra un proiettile lanciato orizzontalmente.

L'accelerazione che acquisteranno i corpuscoli sotto l'effetto di questo campo si potrà esprimere, come in ogni altro caso, col quoziente tra la forza e la massa d'inerzia. E poichè la forza che agisce sopra un elettrone è data dal prodotto dell'intensità del campo, che diciamo ancora X, per la massa elettrica dell'elettrone, ossia e, così l'accelerazione di cui si è detto sarà

$$\alpha = \frac{Xe}{m} \quad . \tag{97}$$

La deviazione totale che gli elettroni subiranno sarà data dall'espressione

$$d = \frac{1}{2} \alpha t^2 \quad .$$

se t è il tempo durante il quale essi subiscono l'azione del campo. Poniamo allora che lo spazio lungo il quale agisce il

campo sia l, e v la velocità orizzontale degli elettroni, il tempo in questione sarà l/v.

La deviazione totale d potrà allora scriversi

$$d = \frac{1}{2} \frac{Xe}{m} \frac{l^2}{v^2} \quad .$$

Ora la deviazione d può misurarsi sopra un tubo BRAUN, X, l, v, sono grandezze misurabili. Non resta d'incognito che il rapporto delle due masse e ed m che risulta

$$\frac{e}{m} = \frac{2dv^2}{Xl^2} \quad . \tag{98}$$

Circa i valori ottenuti per questo rapporto si osserva che la grandezza e/m per gli elettroni è una costante; e precisamente:

a) non dipende dalla natura del catodo, adoperando metalli diversi si hanno sempre gli stessi valori;

b) non dipende dalla natura del gas che è nel tubo. E quindi, o gli elettroni che si studiano appartengono al gas, o al metallo degli elettrodi, il rapporto in questione conserva sempre il suo valore al variare della sostanza da cui escono gli elettroni

c) il valore di questo rapporto è questo

$$\frac{e}{m} = 1,769 \times 10^7 \tag{99}$$

è dunque quasi 1800 volte più grande di quello relativo al più piccolo atomo che si conosca ossia dell'atomo dell'idrogeno per il quale quel rapporto è circa eguale a 10^4. Ciò vuol dire che, o la carica elettrica e del corpuscolo è 1800 volte più grande della carica elettrica posseduta da un ione atomico di idrogeno nell'elettrolisi, o la massa d'inerzia m del primo è 1800 volte più piccola che quella del secondo. Vedremo che questa seconda è la vera ragione.

d) finalmente il valore di quel rapporto si conserva costante per gli elettroni comunque questi abbiano origine o dai raggi catodici, o dai metalli arroventati, o dalle sostanze

radiattive, e in tutti gli altri casi nei quali si sono potuti ottenere elettroni liberi.

L'ultima considerazione ci permette di estendere le proprietà degli elettroni. E difatti l'esperienza ha ogni volta con fermato l'ipotesi che gli elettroni siano tutti eguali fra loro dovunque si riscontrino e comunque siano generati.

5. — **La carica elettrica degli elettroni.** — Sappiamo che gli elettroni cadendo sopra un conduttore isolato gli comunicano una carica negativa. Questa carica si può facilmente misurare. Se dunque si potesse contare il numero degli elettroni caduti risulterebbe nota la carica unitaria. A questo si giunge tenendo conto della proprietà che hanno gli elettroni di divenire nuclei di condensazione del vapore acqueo. È noto che nell'aria umida sono i granelli di polvere sospesi che divengono centri intorno ai quali il vapor acqueo si condensa in goccioline e si precipita sotto forma di nebbia o di pioggia.

Se nell'aria non sono presenti granuli di polvere allora non avviene la precipitazione se non da una forte supersaturazione di vapor acqueo. In questo caso però la presenza di corpuscoli elettrizzati ha lo stesso effetto che quella del pulviscolo, agevola la condensazione, e intorno a ciascun corpuscolo si forma una gocciolina di acqua. In questo modo gli elettroni, invisibili per sè stessi, divengono visibili per la sferetta di acqua che s'è formata intorno ad essi.

L'esperienza dimostra che in tal caso le goccioline di acqua hanno tutte le stesse dimensioni sicchè si potrà conoscere il numero delle goccioline dividendo la quantità di acqua precipitata per il volume di una gocciolina. Questo volume a sua volta può determinarsi dalla velocità di caduta delle goccioline stesse. Si sa che i corpi molto piccoli non cadono con moto uniformemente accelerato quando devono muoversi attraverso l'atmosfera. L'attrito che essi subiscono nell'attraversare l'aria fa sì che, acquistata una velocità massima, compatibile con l'attrito e con la gravità, essi la conservano quasi uniformemente. Lo STOCKES ha dato per la velocità acquistata dai corpi leggeri in caduta questa formula (1)

(1) In realtà la legge di STOKES dovrebbe esprimersi in modo più rigoroso, ma per il caso presente può bastare questa forma più semplice.

100) $$v = \frac{2}{9} \frac{ga^2}{\mu} .$$

dove g è la accelerazione della gravità costante per tutti i corpi, a il raggio del corpo o della gocciolina, μ il coefficiente di attrito interno dell'aria. Sostituendo per g e μ i valori che conosciamo, si può scrivere

101) $$v = 1,28 \times 10^6 a^2 .$$

Ora è facile misurare sperimentalmente la velocità di caduta delle goccioline perchè il loro movimento si può seguire o ad occhio nudo o con un semplice microscopio, e così si può determinare il raggio della gocciolina. Noto il raggio è noto il volume, e noto il volume, come s'è detto, risulta noto il numero delle goccioline cadute. E se il numero degli elettroni presenti nel tubo, in cui l'esperienza si esegue, non è eccessivo ogni elettrone è un centro di gocciolina, quindi il numero di queste è eguale al numero degli elettroni. Conosciuto questo, e misurata la carica totale che essi hanno trasportato, resta determinata la carica individuale, che è quello che si cercava. Questo metodo è quello seguito dal THOMSON che per la prima volta determinò la carica elettrica degli elettroni. Il valore che egli trovò è il seguente

102) $$e = 3,1 \times 10^{-10} \text{ u. e. s.}$$

Dopo di lui anche C. T. R. VILSON ha misurato questa grandezza con un metodo di poco cambiato, ed ha ottenuto lo stesso risultato.

Ma nuove misure condotte con criteri più rigorosi dal MILLIKAN (1) hanno condotto al valore

$$e = 4.774 \times 10^{-10} \text{ u. e. s.}$$

Anche questo valore è una costante per gli elettroni qualunque sia la loro origine.

Inoltre esso coincide con la quantità di elettricità trasportata da un ione elettrolitico monovalente per es. da un atomo di idrogeno.

(1) MILLIKAN - Ph. M. 34 - p. 1 - 30 - (1917).

6. — **La massa d'inerzia degli elettroni.** — Conosciuto il valore del rapporto e/m delle due masse elettrica e d'inerzia di un elettrone, e la sua massa elettrica o carica elettrica, la sua massa d'inerzia ne resta determinata. Se poniamo per e il valore $e = 1,591 \times 10^{-2}$ u. e. m. ed $e/m = 1,769 \times 10^{7}$, risulta

103) $$m = 0,899 \times 10^{-27} \text{ gr.}$$

Per l'idrogeno il rapporto fra le due masse è

$$\frac{E}{M} = 9649,4$$

ne segue che, essendo $E = e$ come risulta dalle esperienze, così dovrà essere circa

104) $$M = 1830\, m$$

ossia la massa d'inerzia del corpuscolo è circa 1830 volte più piccola di quella dell'atomo d'idrogeno.

Anche questo valore di m, com'è naturale, si trova costante in tutti i casi in cui si riscontrano elettroni, di qualsiasi origine, purchè abbiano la stessa velocità.

Il valore di M massa dell'atomo di idrogeno è

$$M = 1,649 \times 10^{-24} \text{ gr.}$$

7. — **I corpuscoli positivi.** — La scarica elettrica nei tubi a gas rarefatti ha fatto conoscere anche l'esistenza di corpuscoli carichi di elettricità positiva. Il GOLDSTEIN (1) pel primo osservò nel 1898 che se il catodo è traforato, oltre i raggi catodici che escono dal catodo diretti verso l'anodo, si manifestano altri raggi con colorazione diversa dai catodici e diretti in senso inverso, al di là del catodo, in direzione dei fori. Furono perciò chiamati *raggi canali* e dapprima furono creduti elettricamente neutri. Ma presto

(1) GOLDSTEIN E., *Ueber eine noch nicht untersuchte Strahlungsform an der Kathode inducirter Entladung.* — Wied. Ann. t. 64, p. 38 (1898).

il WIEN (1) dimostrò che quei raggi trasportavano elettricità positiva, e determinò la velocità e il rapporto e/m per le particelle di cui erano formati.

Più tardi furono studiati dal LENARD (2), e il THOMSON ottenne anche con altri metodi la liberazione di raggi positivi.

I raggi canali, analogamente a quelli catodici, subiscono l'effetto del campo magnetico e del campo elettrico, ma in senso contrario a quello dei raggi negativi. Ciò prova appunto il trasporto di cariche positive.

Le grandezze relative ai corpuscoli positivi di cui sono formati si possono calcolare con metodi del tutto analoghi a quelli che servono per i corpuscoli negativi, ma i risultati sono molto diversi.

8. — **Velocità dei corpuscoli positivi.** — Le prime misure furono fatte dal WIEN sui raggi canali. Egli trovò per la velocità,

$$v = 3{,}6 \times 10^7 \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}} \quad ; \tag{105}$$

una velocità dunque molto più piccola di quella dei corpuscoli negativi. In altri casi le velocità trovate oscillano intorno al primo valore dato dal WIEN entro i limiti estremi di 2×10^7 e 6×10^7. Naturalmente la grandezza della velocità dipende dalla pressione del gas come per gli elettroni, ma qui anche dalla qualità dei corpuscoli.

9. — **Il valore del rapporto fondamentale per i corpuscoli positivi.** — Gli studi più importanti per la misura di questo rapporto sono stati fatti dal THOMSON (1). Il valore che si ricava dalle esperienze è presso a poco questo:

$$\frac{e}{m} = 10^4 \quad . \tag{106}$$

(1) WIEN W., *Untersuchungen über die electrische Entladung in verdünnten Gasen.* — Wied. Ann., t. 65, p. 440 (1898).

(2) LENARD. Ann. d. Phys. 12. p. 714 (1903).

(1) Confronta J. J. THOMSON. *Corpuscular Theory of Matter.* London 1907 e Proc. R. S. passim.

È dunque molto più piccolo di quello relativo agli elettroni. Ma ciò che più interessa è che questo valore, nel caso di corpuscoli positivi, non è costante e varia con le condizioni nelle quali si producono i raggi positivi. Anche in uno stesso tubo, nello stesso tempo, possono essere presenti corpuscoli positivi per i quali quel rapporto abbia valori diversi. Il fenomeno si può facilmente osservare così. Se si fa agire sopra un fascio unico di raggi positivi i due campi magnetico ed elettrico ad angolo retto, il fascio unico si può scindere in due o in tre fasci distinti, con deviazioni diverse. Ciò significa che nel fascio unico primitivo erano presenti corpuscoli di deviabilità diversa, ossia per i quali il rapporto in questione avea valori diversi.

Il THOMSON ha trovato, per es. per uno stesso tubo contenente dell'elio, tre fasci diversi corrispondenti ai tre valori

$$10^4 \quad , \quad 5 \times 10^3 \quad , \quad 2{,}5 \times 10^3 \quad . \tag{107}$$

In nessun caso si sono trovati valori maggiori di 10^4.

Se invece di studiare i raggi canali si esaminano i corpuscoli positivi che si ottengono per altra via, per es. con l'arroventamento di fili metallici, si ottengono per e/m valori molto diversi. Così il THOMSON trovò in questo caso

$$\frac{e}{m} = 720 \quad , \tag{108}$$

ed erano presenti corpuscoli per i quali il valore diveniva anche molto più piccolo.

10 — La carica elettrica e la massa d'inerzia dei corpuscoli positivi — Per ciò che riguarda la carica elettrica trasportata da un corpuscolo positivo essa è la stessa in valore assoluto di quella dell'elettrone, e quindi eguale ancora a quella di un atomo di idrogeno nell'elettrolisi. Questa carica unitaria può considerarsi come la quantità elementare di elettricità.

Ne risulta che nei corpuscoli positivi, per i quali il valore di e/m è eguale a quello che si ha nel caso dell'atomo di idrogeno, anche la massa d'inerzia del corpuscolo è eguale

a quella di un atomo di idrogeno. E poichè in nessun caso quel rapporto acquista un valore maggiore, così in nessun caso la massa d'inerzia del corpuscolo positivo è minore della massa di un atomo d'idrogeno.

Quando quel rapporto acquista un valore metà del precedente, la massa d'inerzia del corpuscolo è eguale a quella di due atomi d'idrogeno.

Se poi il rapporto è eguale a $2{,}5 \times 10^4$ allora la massa d'inerzia è quattro volte più grande dell'atomo di idrogeno, e quindi possiamo dire eguale alla massa di un atomo di elio il cui peso atomico è 4.

Una conseguenza molto naturale di tutto ciò è questa, che il corpuscolo positivo sia nient'altro che un atomo materiale, o un gruppo di atomi materiali, con carica positiva, od anche un atomo o gruppo di atomi dai quali è stato sottratto un elettrone.

11. — **Natura della massa dei corpuscoli.** — Immaginiamo un corpo di massa m, e per semplicità supponiamolo di forma sferica. Sappiamo che se esso è in quiete per comunicargli una velocità v bisogna eseguire un lavoro eguale alla forza viva che il corpo acquista ossia

$$\frac{1}{2} mv^2 .$$

Se consideriamo il corpo immerso in un fluido incompressibile non si riuscirà a mettere in moto il corpo senza mettere anche in moto una parte del fluido ambiente, anzi il moto di questo si estenderebbe in tutti i sensi indefinitivamente. Il moto del fluido richiede anche esso una energia per acquistare la sua forza viva, e chiamando con μ la massa del fluido messo in movimento l'energia richiesta sarà

$$\frac{1}{2} \mu v^2 .$$

In determinati casi si sa calcolare la massa μ del fluido che partecipa al moto.

Il lavoro totale che si deve dunque comunicare al corpo immerso nel fluido sarà

$$\frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} (m + \mu) v^2 \quad ;$$

ciò equivale a considerare la massa del corpo mobile ingrandita da m ad $m + \mu$.

Se il corpo è sferico e il fluido è omogeneo in ogni senso il lavoro espresso dall'ultima fórmola sarà indipendente dalla direzione del moto. Ma se esiste una ragione di eterogeneità nelle direzioni, o dalla forma del corpo, o dalle condizioni del liquido, allora non è lo stesso lavoro che si richiede per comunicare quella velocità a quel corpo in direzioni diverse. Immaginiamo una eterogeneità polare, per es. se il corpo invece di essere sferico fosse a forma di disco normale ad una direzione $O\ x$; oppure se nel fluido esistesse una corrente nella direzione $O\ x$; il lavoro necessario per far muovere il corpo nella direzione longitudinale $O\ x$, o nella trasversale — piano perpendicolare ad $O\ x$ — sarebbero diversi. Così mentre nella direzione longitudinale l'accrescimento di lavoro dovuto al moto del fluido si potrebbe rappresentare con

$$\frac{1}{2} m'v^2$$

nella direzione trasversale si dovrebbe porre

$$\frac{1}{2} m''v^2$$

in cui $m' \neq m''$ ogni volta che non esiste omogeneità, mentre nel caso di omogeneità sarebbe $m' = m''$.

Cio potrebbe esprimersi dicendo che la massa del corpo da muoversi è diversa se si considera longitudinalmente o trasversalmente; od anche che la massa *longitudinale* del corpo è $m + m'$, quella *trasversale* è $m' + m''$.

Tutto questo costituisce un modello del moto di un corpuscolo carico di elettricità. Sia m_0 la massa materiale del corpuscolo. Per comunicargli una velocità v non basterà un

lavoro dato da $m_0 v^2/2$. Infatti il corpo eletttrizzato forma intorno a sè un campo magnetico, e per muoversi deve vincere la resistenza di quel campo, analogamente a quello che deve fare il corpo nell'esempio precedente per muoversi in mezzo al fluido. Possiamo dire che in questo caso il corpo deve spostare il campo nell'etere ambiente. Sarà dunque come se si accrescesse la massa del corpuscolo, e invece di m_0 divenisse

$$m_0 + \mu. \tag{109}$$

Questo accrescimento μ potrebbe chiamarsi la *massa elettromagnetica* del corpuscolo, se m_0 è la massa materiale.

Ora se il corpuscolo è sferico, il campo radiale che esso forma intorno a sè è omogeneo, e la sua sezione si può rappresentare come nella figura 1. Se il corpuscolo comincia a muoversi le linee di forza elettriche vengono a modificarsi, ma per piccole velocità la deformazione può essere trascurabile. Se invece il corpuscolo muovendosi secondo una direzione $O\,x$ acquista velocità sufficientemnte grande allora la deformazione delle linee di forza elettriche, e quindi del campo elettro-magnetico, diviene sensibile.

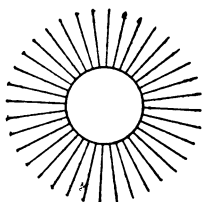



Fig. 1. *Il campo di un elettrone in quiete.*

Infatti, mentre finchè l'elettrone è in quiete le linee di forza elettrica sono distribuite uniformemente secondo i raggi, quando è in movimento le linee stesse tendono ad allontanarsi dalla direzione del moto e a disporsi a 90° da quella, ossia a condensarsi nel piano normale alla direzione del moto, sicchè la sezione apparisce come nella figura 2. Si stabilisce così una polarità. Allora il valore dell'accrescimento μ della massa, ossia la massa elettromagnetica, avrà valore diverso se si considera nella direzione del moto, da quello che ha nella direzione normale al moto. Chiamando con μ e μ'' questi due valori la massa totale del corpuscolo prenderà i valori

$$\begin{aligned} &m_0 + \mu' \\ &m_0 + \mu'' \end{aligned} \tag{110}$$

la prima sarà la *massa longitudinale*, la seconda la *massa trasversale*.

Questa distinzione fra le due masse considerate nelle due direzioni ortogonali si deve per il primo a M. ABRAHAM (1).

Negli elettroni si distinguono dunque due masse d'inerzia diverse: la massa longitudinale, la massa trasversale. Nello studio della deviazione di un fascio di raggi catodici per effetto di un campo magnetico, o di un campo elettrico, era la massa trasversale quella che costituiva la massa d'inerzia effettiva.

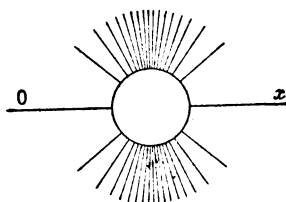



Fig. 2. *Il campo di un elettrone in moto.*

Ciascuna delle due specie di massa risulterebbe dunque di una grandezza costante m_0 che è la *massa materiale del corpuscolo*, più una *massa elettromagnetica* μ che ha valori diversi secondo che si considera longitudinalmente o trasversalmente al moto; e soltanto per piccole velocità le due masse si possono considerare eguali.

In ogni caso dunque la massa totale d'inerzia dell'elettrone è costituita di due parti, m_0 dovuta alla massa materiale, e μ al campo elettromagnetico. La massa m_0 resta costante.

Se ora consideriamo anche soltanto ciò che si verifica nella direzione del moto possiamo osservare che variando la velocità del corpuscolo varia il campo magnetico che esso forma, e quindi varia l'effetto che il corpuscolo ne risente e che si manifesta nella massa elettromagnetica μ. Questa massa dunque varia col variare della velocità del corpuscolo, e conseguentemente varia la massa apparente del corpuscolo. Ciò si suole eprimere col dire che la massa dell'elettrone è una funzione della sua velocità.

Si può anche stabilire col LORENTZ (2) il modo di variare della massa m con la velocità, e porre per la massa trasversale

(1) Il THOMSON aveva già fin dal 1881 dato il concetto di massa elettromagnetica. L'ABRAHAM da una esposizione completa delle due specie di masse nel 2° volume del suo *Lehrbuch der Elekricität*.

(2) LORENTZ, *The Theory of Electrons*. Leipzig 1909, p. 38 e segg. e per l'elettrone deformabile p. 212.

111) $$m = m_0 \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

e per quella longitudinale

112) $$m = m_0 \frac{1}{\sqrt{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^3}}.$$

in cui v è la velocità del corpuscolo e c quella della luce.

Ora è possibile determinare sperimentalmente la variazione che subisce la massa trasversale d'inerzia $m_0 + \mu$ al variare della velocità. È ciò che ha fatto il KAUFMANN (1) per gli elettroni uscenti dal radio. D'altra parte, sotto determinate ipotesi abbastanza giustificate, si può calcolare la variazione che subisce la massa elettromagnetica μ. Rappresentiamo queste variazioni con il rapporto fra due valori che la massa acquista per due valori determinati della velocità e poniamo

113) $$\frac{m_0 + \mu_1}{m_0 + \mu_2} = h \qquad \frac{\mu_1}{\mu_2} = k$$

in cui μ_1 e μ_2 corrispondono rispettivamente alle velocità v_1 e v_2. È chiaro che se h e k fossero perfettamente eguali ne risulterebbe $m_0 = 0$.

Il calcolo dà in realtà h vicinissimo a k, anzi la differenza è trascurabile (2). Se le ipotesi fatte sono giuste si deve concludere che la massa materiale m_0 degli elettroni è trascurabile rispetto alla massa elettromagnetica, in altri termini si può asserire che tutta la massa d'inerzia degli elettroni sia di natura elettromagnetica. Questa è la con-

(1) W. KAUFMANN, *Ueber die konstitution des Elektrons*, Ann. d. Phys. 19, p. 487 (1906).

(2) I valori corrispondenti sono dati dal KAUFMANN e studiati dal THOMSON e dal LORENTZ. Conf. anche CURIE in *Idées sur la constitution de la Matière*, pubblicazione della Soc. Franç. de Phys. (1013), p. 293.

clusione a cui sono giunti tanto il KAUFMANN come il THOMSON (1).

Naturalmente tutto ciò vale per gli elettroni e non si può ripetere altrettanto per i corpuscoli positivi la cui massa è dell'ordine degli atomi materiali.

12. — **Come si calcola la massa elettromagnetica dei corpuscoli.** — Il THOMSON (2) fin dal 1881 assegnò il valore del termine μ della formola 109). Ecco come egli vi giunge. Sia in O un corpuscolo che possieda una carica e. Se esso sta in quiete all'intorno di O non esiste che un campo elettrico. Ma supponiamo che il corpuscolo cominci a muoversi con moto uniforme in una direzione OX con velocità v, allora si desta un campo magnetico. Se consideriamo un punto P alla distanza r da O e in una direzione che forma colla direzione OX un angolo ϑ la intensità della forza magnetica che si desta in quel punto è data da

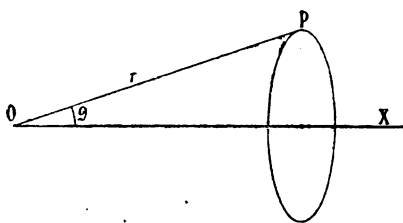



Fig. 3.

$$114)\qquad \frac{e\,v\,\text{sen}\,\vartheta}{r^2}\ . \quad (3)$$

E poichè, come è noto, quando in un campo magnetico l'intensità della forza è H l'energia contenuta nell'unità di

(1) J. J. THOMSON, *The corpuscular theory of the Matter*, cap.. 2° e H. A. LORENTZ, *The Theory of Electrons*. Cap. 1° n. 30 e 32.

(2) J J. THOMSON, *On the electric and magnetic effects produced by the motion of electrified bodies*. Phil. Mag. 5, 11, p. 227 (1881). Vedi anche J. J. THOMSON, *Electricity and Matter*. Westminster 1904, p. 20 e segg.

(3) Bisogna notare che in questa come nelle formole successive la permeabilità magnetica del mezzo è supposta eguale ad 1. Se fosse diversa comparirebbe qui come coefficiente.

volume è $H^2/8\pi$, così nel caso presente l'energia che si desta nell'unità di volume intorno a P sarà

115) $$\frac{1}{8\pi}\frac{e^2 v^2 \operatorname{sen}^2 \vartheta}{r^4} \quad .$$

Se vogliamo allora calcolare la quantità totale d'energia destatasi nel campo dobbiamo far la somma di queste quantità unitarie estesa a tutto il volume che circonda il corpuscolo O. Se supponiamo il corpuscolo di forma sferica con raggio a è facile verificare che l'energia totale che si cerca è data da

116) $$\frac{1}{3}\frac{e^2 v^2}{a} \quad .$$

Questa energia non esisteva finchè il corpuscolo era in quiete e si desta solo quando esso comincia a muoversi. Se dunque si vuole comunicare al corpuscolo una velocità v, come si è supposto, bisognerà non soltanto spendere un'energia eguale all'energia cinetica che esso acquista, cioè $mv^2/2$ dove m è la massa propria del corpuscolo, ma in più si dovrà dare l'energia calcolata nella 116), sicchè l'energia necessaria sarà

$$\frac{1}{2}\,mv^2 + \frac{1}{3}\frac{e^2}{a}\,v^2 \quad .$$

ossia

117) $$\frac{1}{2}\left(m + \frac{2}{3}\frac{e^2}{a}\right)v^2 \quad .$$

Questa formola ci dice che l'energia totale che si deve comunicare al corpuscolo è eguale all'energia cinetica che verrebbe a possedere una sfera la cui massa fosse

118) $$m + \frac{2}{3}\frac{e^2}{a} \quad .$$

In altri termini per il fatto che il corpuscolo essendo carico desta col suo moto un campo magnetico la sua massa

deve essere considerata non più come essa era cioè eguale ad m ma accresciuta del nuovo termine

$$\mu = \frac{2}{3}\frac{e^2}{a} \tag{119}$$

Questo accrescimento apparente della massa non avviene nell'interno del corpuscolo ma nello spazio in cui esso è immerso, e si può considerare come la massa di etere messo in movimento per il moto stesso del corpuscolo. Importa osservare che a parità di carica elettrica l'accrescimento di massa è tanto maggiore quanto più piccolo è il corpuscolo perchè è inversamente proporzionale al suo raggio a. Se il corpo è grande l'accrescimento sarà trascurabile, ma se esso è piccolissimo l'aumento di massa diviene considerevole fino a far diventare trascurabile la massa m propria del corpuscolo.

Se si volesse tener conto dell'influenza della velocità v nel calcolo della massa μ si otterebbe la formola

$$\mu = \frac{2}{3}\frac{e^2}{a}\left(1 + \frac{v^2}{2c^2} + \text{potenze superiori}\right) .$$

VII. — I fenomeni della Radiattività.

1. — **I corpi radiattivi.** — Dopo la scoperta dei raggi X e lo studio delle proprietà loro, specialmente della fosforescenza che eccitano su alcuni corpi, si pensò se non esistesse anche un fenomeno inverso, e cioè i corpi fosforescenti per l'eccitamento della luce potessero emettere dei raggi X. L'idea fu feconda. Vari fisici, HENRY, TROOST, NIEWENGLOWSKI, ma specialmente il BECQUEREL, fecero i primi tentativi, e trovarono che il solfuro di calcio può in alcune condizioni emettere dei raggi analoghi ai raggi X.

Il BECQUEREL (1) trovò di più che i sali di uranio e l'uranio stesso anche senza l'eccitazione luminosa (2) sono capaci di emettere delle radiazioni che impressionano le lastre fotografiche, possono attraversare lamine di alluminio, e rendono conduttori i gas per cui passano. Queste radiazioni furono chiamate *raggi Becquerel*.

Questa proprietà si riscontrò presto anche in altri corpi. Le ricerche erano fatte tenendo conto specialmente della proprietà che quei corpi aveano di rendere conduttore un gas

(1) H. BECQUEREL, Comptes Rendus, v. 122, p. 420 e altrove (1896).

(2) Il BECQUEREL faceva le sue ricerche esponendo prima i sali ai raggi solari. Il 1° marzo del 1896 il sole non si scoprì e il Becquerel trovò che i suoi sali di Uranio emettevano i raggi come nei giorni precedenti.

che attraversano. Così la signora SKLODOWSKA CURIE (1) riconobbe proprietà analoghe nel torio, e s'accorse che alcune sostanze come la pechblenda, la calcolite, l'autunnite, che contengono uranio e torio, emettevano raggi Becquerel molto più intensamente dell'uranio stesso e del torio. Pensò che dovessero contenere qualche sostanza più attiva, e in collaborazione di P. CURIE (1), e più tardi del BEMONT (2), riuscì ad isolare dapprima il polonio e poi un nuovo metallo al quale diedero il nome di radio appunto dalla proprietà caratteristica di emettere quelle radiazioni.

Il *radio*, che per allora fu estratto soltanto nei suoi sali, è stato da pochi anni isolato come elemento. È un metallo alcalino terroso, bianco brillante appena depositato, ma rapidamente annerisce per la formazione di un sale, forse un azoturo. Il suo peso atomico secondo la più recente determinazione è di 225.95.

La proprietà del radio, e dei corpi analoghi, di emettere radiazioni fu detta *radiattività*. Gli effetti della radiattività sono molteplici:

effetti chimici — i raggi emessi dai corpi radiativi sono capaci di impressionare una lastra fotografica, di ridurre il fosforo bianco a fosforo rosso, l'ossigeno ad ozono, e simili;

effetti luminosi, rendono fosforescenti molti corpi ma specialmente i solfuri alcalino terrosi. Inoltre i sali del radio divengono per se stessi luminosi. Sono anche capaci di provocare variazioni di colore in alcuni corpi, anche in pietre preziose;

effetti elettrici, rendono conduttore il gas in cui si trovano provocandone la ionizzazione;

effetti fisiologici, tanto sopra le piante, come sugli animali con varie forme di azione.

Le radiazioni primarie uscenti dai corpi radiattivi sono di tre specie e prendono il nome dalle prime lettere dell'alfabeto greco: *raggi* α, *raggi* β, *raggi* γ.

(3) SK. CURIE, C. R., v. 126. p. 1101 (1897).
(1) P. CURIE e SK. CURIE, C. R., t. 127, p. 175 (1898).
(2) P. CURIE, SK. CURIE et BEMONT, C. R., t. 127, p. 1215 (1898).

Lo studio di questi diversi raggi ha aperto un vasto campo di ricerche e di notizie non solo sulla natura dei corpi radiattivi, ma in generale sulla costituzione dei corpi.

2. — **Misure di radiattività.** — L'intensità della radiattività di una sostanza si può misurare in diversi modi secondo che si tien conto degli effetti chimici che essa produce, o degli effetti luminosi, o di quelli elettrici. Nel primo caso si espone una lastra fotografica all'azione dei raggi uscenti dalle sostanze che si vogliono studiare, e se ne determina l'intensità dell'annerimento in relazione col tempo di esposizione. Nel secondo caso si tien conto della luminosità che i raggi eccitano sul platinocianuro di bario, o sul solfuro di zinco, o sostanze analoghe. Questo metodo serve molto bene per la numerazione delle particelle α, ma all'infuori di questo si può dire che costituisce solo un metodo di ricerche qualitative.

Il metodo più adoperato e più esatto è quello elettrico, che si fonda sulla proprietà che hanno le radiazioni di ionizzare i gas e renderli così conduttori. Le radiazioni passando attraverso un gas liberano corpuscoli, dovuti ordinariamente alla fruttura delle molecole; questi sono veicoli di elettricità, e in un campo elettrico, col loro moto, stabiliscono una corrente elettrica. Sono questi veicoli che prendono il nome di *ioni*. Il numero dei ioni prodotti è proporzionale alla intensità della radiazione. D'altra parte la quantità di elettricità trasportata dai ioni è proporzionale al loro numero, quindi misure di quantità di elettricità, o di corrente elettrica ci possono rappresentare altrettante misure di intensità radiattiva.

Immaginiamo un condensatore C ad aria, in cui i due piatti siano collegati con un circuito che contiene una batteria e un galvanometro. La corrente non passa perchè l'aria non conduce, ma se fra i due piatti poniamo uno strato di sostanza radiattiva, i ioni che questa produce rendono l'aria conduttrice. Se la differenza di potenziale a cui sono i due piatti è sufficientemente grande, tutti i ioni formati vengono assorbiti dai piatti stessi e si ha ciò che si dice la corrente di saturazione. Se il galvanometro è abbastanza sensibile si può misurare l'intensità di questa corrente. Tale intensità è pro-

porzionale al numero dei ioni formati e quindi proporzionale all'attività della sostanza.

Quando l'attività è piccola, piuttosto che al galvanometro si ricorre all'uso dell'elettrometro. Uno dei piatti del condensatore è a terra, l'altro è caricato ad un certo potenziale e connesso con un elettrometro. I ioni formati dalla sostanza radiattiva trasportano sul piatto carico una certa quantità di elettricità di segno contrario, e l'elettrometro segna la diminuzione di potenziale. Questa diminuzione è proporzionale al numero di ioni giunti sul piatto. Si può in questo caso misurare direttamente la quantità di elettricità trasportata dai ioni.

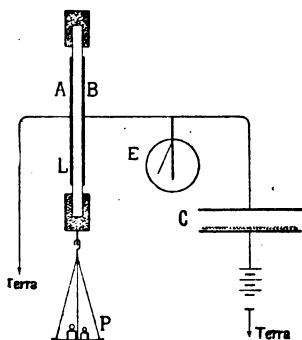



Fig. 4.

È evidente che se si vuol mantenere costante il potenziale del piatto carico bisognerebbe comunicargli una quantità di elettricità in valore assoluto eguale a quella che vi hanno portato gli ioni, ma di segno contrario. Si ricorre per ciò alla piezoelettricità sviluppata da una lamina di quarzo. È noto che una lamina di quarzo tagliata normalmente ad uno degli assi binari del cristallo sviluppa elettricità dei due segni sulle due faccie quando venga sottoposta ad una tensione normale all'asse ottico e all'asse binario (asse elettrico). Allora se le due faccie A e B della lamina L (fig. 4) sono inargentate nella parte centrale e una di esse per es. A si connette con la terra, l'altra con l'elettrometro, regolando il peso P che produce la tensione della lamina, si può riuscire a compensare la caduta di potenziale provocata dalla ionizzazione dell'aria in C. La quantità di elettricità fornita dalla lamina è proporzionale al peso P.

Le varie misure che si possono fare circa l'attività delle sostanze radiattive si riferiscono sempre alle grandezze corrispondenti del campione di radio internazionale. La preparazione di questo campione fu affidata alla CURIE dal Congresso di Radiologia tenuto a Bruxelles nel 1910. Con un anno circa di lavoro la CURIE preparò un tubetto campione

contenente 21,99 mmgr. di cloruro di radio purissimo. Anche a Vienna si lavorò per la preparazione di tubetti campione e ne furono preparati tre con quantità diverse di cloruro di radio. Paragonati i campioni di Vienna con quello di Parigi si trovò che le grandezze relative corrispondevano perfettamente a meno di differenze dell'ordine stesso degli errori di misura.

Il campione internazionale preparato dalla CURIE è depositato a Parigi all'Ufficio internazionale dei Pesi e Misure a Sèvres.

3. — **I raggi alfa.** — Sono corpuscoli ponderabili con carica elettrica positiva che vengono lanciati in tutte le direzioni dai corpi radiattivi.

Escono con una grande velocità ma urtando nelle molecole del gas ambiente vengono presto deviati dal loro cammino rettilineo. Nondimeno per la grande energia che posseggono possono penetrare nell'aria, alla pressione atmosferica, per un tratto che varia dai 2 ai 9 cm.

Anche per questi corpuscoli, come per quelli che costituiscono i raggi canali, si può determinare la velocità e le due masse elettriche e d'inerzia, tenendo conto della deviazione che essi subiscono per effetto di un campo magnetico o di un campo elettrico.

La velocità dei raggi α si suole in generale determinare per via indiretta, per es. ricorrendo alla penetrazione loro in un gas di data pressione. Essa varia a seconda della specie dei raggi. I più rapidi raggiungono una velocità

$$v = 2{,}2 \times 10^9 \frac{\text{cent.}}{\text{sec.}} \tag{120}$$

e quindi molto più grande di quella che si riscontra nei raggi canali.

Il rapporto e/m prende in generale il valore

$$\frac{e}{m} = 5 \times 10^3 \text{ u. e. m.} \tag{121}$$

Questo valore è la metà di quello corrispondente ad un ione elettrolito monoatomico di idrogeno.

La carica totale che trasportano i raggi α è facile determinarla facendoli cadere sopra una lamina conduttrice rilegata ad un elettrometro. Potendo poi conoscere il numero delle particelle cadute se ne ricava la carica unitaria. I valori che si ottennero oscillano intorno a questo

122) $e = 9,2 \times 10^{-10}$ u. e. s .

Questo valore si deve considerare come un multiplo della quantità elementare di elettricità. Secondo la CURIE sarebbe anzi il doppio, e si dovrebbe quindi assegnare alla quantità elementare il valore $4,6 \times 10^{-10}$ (1).

Le ulteriori ricerche hanno confermato che la carica elettrica di una particella α è doppia della carica elettrica dell'elettrone, e quindi anche della carica elettrica di un atomo di idrogeno. Allora essendo il valore e/m metà di quello che corrisponde all'atomo di idrogeno bisogna dedurre che la massa m di una particella α è quattro volte più grande di quella di un atomo di idrogeno, e perciò corrisponde alla massa di un atomo di *elio*. Questa deduzione è stata confermata dal fatto che in un tubo in cui sia chiusa una sostanza radiattiva si manifesta dopo qualche tempo lo spettro caratteristico dell'*elio*. Le particelle α sono divenute atomi di elio.

4. — **Numerazione delle particelle** α. — Si possono seguire due metodi, uno elettrometrico, l'altro ottico.

Il metodo elettrometrico si fonda sulla proprietà che hanno i raggi α di ionizzare il gas in cui passano. Se il gas è ad una pressione abbastanza bassa, circa 2 cm. di mercurio per il caso dell'aria, la ionizzazione provocata da una sola particella α è sufficientemente grande per essere avvertita da un elettrometro. Allora si opera così. Con successivi schermi di difesa si lascia libera ai raggi α una piccolissima finestra che mette ad una camera chiusa dove è il condensatore. Si può riuscire a setacciare i raggi, in modo che solo

(1) Confronta, per i valori riferiti, la conferenza della Signora SK. CURIE in *Les idées modernes sur la constitution de la matière*, pubblicazione della Società francese di fisica (1913) cit. s. Le nuove determinazioni di MILLIKAN modificano alquanto questi valori.

ad intervalli riesca a penetrare una particella. Parallelamente al cammino di questa particella sono disposti due piatti, a forma di condensatore, separati dal gas rarefatto. Se uno dei piatti è a terra, e l'altro è carico e collegato ad un elettrometro, finchè il gas non è conduttore l'elettrometro segna costantemente la stessa carica. Se allora però passa tra i due piatti una particella α il gas ne viene ionizzato e quindi diventa conduttore, e l'elettrometro segna con un brusco movimento la diminuzione di carica che subisce. In poco tempo è riportato alle condizioni di prima ed è pronto per accusare il passaggio di un'altra particella. Se all'elettrometro si connette un apparato scrivente, per es. con un raggio luminoso, si può avere registrato il passaggio di ciascuna particella.

Il metodo ottico consiste nell'osservare lo scintillamento prodotto dai corpuscoli che cadono sopra uno schermo fosforescente di solfuro di zinco. Il fenomeno può essere osservato con una semplice lente di ingrandimento come si fa nello spintariscopio, e se la sostanza radiattiva non è troppo vicina allo schermo, il numero delle particelle che vi cadono può essere determinato con precisione.

Si è calcolato il numero di particelle α che può emettere il radio. Se è puro, un grammo di radio in un secondo può dare

$$3{,}4 \times 10^{10} \text{ particelle } \alpha \ .$$

Se nel radio sono presenti altre sostanze, dovute alla sua trasformazione, ciascuna di queste può dare un numero eguale di particelle. Ora nel radio possono trovarsi presenti contemporaneamente altre quattro specie di sostanze, quelle che prendono il nome di emanazione, radio A, radio B, radio C, delle quali però il radio B non emette raggi α, così secondo la CURIE, un grammo di radio può emettere in un secondo un numero totale di particelle.

$$13{,}6 \times 10^{10} \ . \tag{123}$$

E poichè, come è stato dimostrato, ciascuna particella α costituisce un atomo di elio, e questo è un gas monoatomico, così si può dire che in un secondo un grammo di radio emette $13{,}6 \times 10^{10}$ atomi di elio, e che in un anno un grammo di radio può produrre 158 mmc. di elio.

5. — **L'energia di una particella** α. — Potendosi conoscere la velocità v e la massa d'inerzia di una particella α, si può calcolare anche la forza viva. Si suole esprimerla così:

$$w = \frac{mv^2}{2e} e \,, \tag{124}$$

perchè dalle misure di deviazione nel campo elettrico si deduce il valore di $\frac{mv^2}{e}$. Si ottiene così in unità di lavoro

$$w = 1{,}3 \times 10^{-5} \text{ erg.} \tag{125}$$

per ciascuna particella. Per avere un'idea della grandezza di questa energia si può osservare che per comunicare ad una massa elettrica e l'energia w si richiede una caduta di potenziale

$$V = \frac{w}{e} = 4{,}2 \times 10^6 \text{ volta} \,, \tag{126}$$

e questa caduta di potenziale dovrebbe verificarsi entro distanze dell'ordine delle dimensioni atomiche. Si tratta dunque di campi la cui intensità è addirittura di un altro ordine da quelli che noi possiamo produrre artificialmente.

Tenendo conto di tutte le particelle che possono uscire da un grammo di radio secondo l'espressione 123) l'energia emessa da un grammo di radio in un'ora con le sole particelle α corrisponderebbe a 127 calorie.

L'energia totale emessa sotto le varie forme possibili da un grammo di radio in un'ora è compresa fra 130 e 140 calorie. L'energia delle particelle α è dunque quasi la totalità di quella emessa dal radio

La grande energia posseduta da una particella α dà a questa una grande stabilità di moto, per la quale può proseguire il suo cammino rettilineo anche attraverso una sostanza resistente. In questo cammino la particella urta nelle molecole del corpo ambiente. Così muovendosi in mezzo ad un gas può scinderne le molecole nei relativi ioni, o liberare

qualche elettrone dagli atomi e così il gas diviene conduttore. Gli urti successivi vanno frenando la particella, in modo che la sua velocità diminuisce sensibilmente, e finisce col subire deviazioni dal suo moto rettilineo.

Dalla teoria cinetica dei gas noi sappiamo calcolare il numero degli urti che dovrebbe subire la particella nel suo cammino rettilineo. D'altra parte si può misurare l'intensità della ionizzazione provocata. E si trova che tutte le molecole incontrate devono essere state scisse nei ioni proprii. Nell'aria alla pressione atmosferica una particella può compiere, come s'è detto, un tratto rettilineo variabile dai 2 ai 9 centimetri a seconda della sua velocità. I raggi α possono anche traversare una sostanza solida, per es. un foglio d'alluminio il cui spessore però non superi 0,03 mm. Gli urti che deve avere colle molecole superano in ogni caso i 100.000.

I vari casi che si possono presentare in tali urti sono spesso molto interessanti perchè intervengono fenomeni imprevisti, come lo sviluppo di quantità grandi di energia. Avremo in seguito occasione di parlarne a proposito dei raggi β.

Si calcola che un particella α uscente da un sale di radio può produrre nell'aria un numero di ioni dato da $n = 2{,}20 \times 10^5$.

6. — **I raggi beta.** — Sono della stessa natura dei raggi catodici. Sono dunque corpuscoli carichi di elettricità negativa, o elettroni. Ma la velocità dei raggi β è maggiore di quella dei raggi catodici. Si può dire che nella scala ascendente degli elettroni, rispetto alla velocità, dove finiscono i raggi catodici cominciano i raggi β. Infatti i più lenti fra questi hanno velocità eguale ai più rapidi fra quelli, possono raggiungere velocità quasi eguale a quella della luce.

La velocità dei raggi β varia da sostanza a sostanza, ma anche in una stessa sostanza si possono trovare e spesso si trovano raggi con velocità molto diverse. Talvolta essi sono distribuiti a gruppi con determinate velocità.

La massa elettrica o carica elettrica trasportata da un elettrone nei raggi β è ordinariamente la stessa di quella che possiede nei raggi catodici, ossia, quella di un atomo di idrogeno elettrolitico.

Il valore del rapporto delle due masse, elettrica, e di iner-

zia, è anche qui, negli elettroni più lenti, eguale a quello dato pei raggi catodici

$$\frac{e}{m} = 1,7 \times 10^7 \quad .$$

Col crescere della velocità sappiamo che cresce la massa m e quindi diminuisce il valore di quel rapporto. Secondo la formola del LORENTZ (1) si può porre

$$127) \qquad \frac{e}{m} = \frac{e}{m_0} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad .$$

dove m_0 è il valore che prende la massa a piccola velocità e costituisce un limite inferiore costante.

Dobbiamo osservare che in questi casi la massa m che si considera è la massa trasversale, perchè il rapporto e/m si misura tenendo conto della deviazione che i corpuscoli subiscono per effetto di forze agenti nel piano normale alla loro traiettoria.

Corrispondentemente al variare della massa d'inerzia varia anche l'energia del corpuscolo. Per elettroni lenti, la cui velocità è circa 1/100 della velocità della luce, al qual valore si può dire corrisponda per la massa d'inerzia il valore m_0 si ha

$$128) \qquad w = \frac{m_0 v^2}{2} = 3,8 \times 10^{-11} \text{ erg} \quad .$$

Quando la velocità v si avvicina al valore di c, velocità della luce, l'energia non si calcola più con una formola così semplice, ma bisogna ricorrere alle formole più complesse date dal LORENTZ, e distinguere le due specie di massa longitudinale e trasversale. Nel calcolo della forza viva è naturalmente la massa longitudinale che entra in considerazione, ossia, secondo il LORENTZ, come s'è visto nel capitolo precedente

$$129) \qquad m_0 \frac{1}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{\frac{3}{2}}}$$

(1) V. formola (111).

Il valore che acquista l'energia quando il rapporto delle due velocità v e c acquista il valore 0'99 è

$$w = 1{,}6 \times 10^{-5} \tag{130}$$

In questo caso dunque l'energia di un corpuscolo β raggiunge il valore di quello di una particella α.

Il potere penetrante dei raggi β è molto più grande di quello degli α. Ciò è dovuto alla maggiore velocità che compensa la minore energia. I raggi β più veloci possono traversare uno spessore d'alluminio di circa 7^{mm}. Nell'aria possono giungere ad una distanza di 2^{m}, 50.

A parità di velocità però i raggi α sono più penetranti perchè posseggono maggiore energia. Così alcuni raggi α del radio possono attraversare uno spessore di alluminio di $0^{mm},01$ mentre per i raggi catodici con la stessa velocità tale lamina è perfettamente opaca.

Anche i raggi β attraversando un gas lo rendono conduttore separando i ioni delle molecole relative. Si calcola che in un centimetro di cammino nell'aria un corpuscolo β di grande velocità possa produrre 50 ioni. In tutto il suo percorso il numero totale di ioni prodotto è dell'ordine di 12.000. Quelli di velocità media producono invece soltanto qualche centinaio di ioni.

Volendo studiare il modo con cui varia l'intensità della radiazione β nel penetrare in una massa materiale, si trova una legge esponenziale del tipo

$$I = I_0 \, e^{-\mu x} \tag{131}$$

in cui I_0 è l'intensità iniziale, e I quella che la radiazione possiede alla distanza x dal suo punto di origine. Il coefficiente μ, che prende il nome di *coefficiente di assorbimento*, varia con la densità della materia assorbente, e dipende dalla velocità degli elettroni, ma la sua natura non è ancora sufficientemente nota.

7 — **I raggi gamma.** — La radiazione che prende il nome di raggi γ è sostanzialmente diversa da quella dei raggi α e dei raggi β.

A differenza di questi, i raggi γ non sono deviati nè da un campo magnetico nè da un campo elettrico, ed hanno un potere penetrante molto più grande degli altri.

L'emissione dei raggi γ è in modo speciale collegata con quella dei raggi β, in questo senso che ogni radiazione β è accompagnata da radiazione γ, e a raggi β di grande velocità corrispondono raggi γ di grande penetrazione.

Tutte le proprietà che si sono riscontrate nei raggi γ li fanno assimilare ai raggi X di Röntgen. Ora sappiamo che questi sono prodotti dall'urto dei raggi catodici sopra un ostacolo che fa da anticatodo. Si è così indotti a pensare che anche nei corpi radiattivi i raggi β e i raggi γ siano legati fra loro dalla relazione di causa ad effetto.

I raggi γ sarebbero in questa ipotesi prodotti dall'urto dei raggi β sopra le particelle materiali che questi incontrano nel loro cammino, anche nella stessa massa del corpo radiattivo.

Reciprocamente, il passaggio di raggi γ attraverso una sostanza materiale provoca una emissione secondaria di raggi β. Anche questo ha il suo parallelo per i raggi X. L'assorbimento di questi dovuto ad una sostanza materiale eccita una produzione di raggi catodici secondari.

Contro questo modo di pensare sorge una difficoltà. La quantità di energia sviluppata dai raggi β secondari che verrebbero eccitati dai raggi γ è così grande che supera di molto quella posseduta dagli stessi raggi γ che la provocano. Questa difficoltà ha fatto perfino pensare di attribuire anche ai raggi γ una natura corpuscolare. Ma non sembra dover ricorrere a questo. La causa dell'energia dei raggi β secondari non sarebbe nell'energia stessa dei raggi γ. Non sono questi che comunicano ai nuovi elettroni liberati la forza viva che essi acquistano; questa energia esisteva già negli elettroni, mentre erano nell'atomo materiale, sotto forma di energia potenziale. I raggi γ non hanno dunque fatto altro che provocare la trasformazione di energia potenziale in energia cinetica. E' in qualche modo l'ufficio che avrebbero le forbici quando tagliano il filo che tiene costretta una molla potente.

I raggi γ si presentano dunque come pulsazioni o vibrazioni dell'etere, possiamo dire pulsazioni elettro-magnetiche, che si propagano con la stessa velocità della luce.

I raggi γ hanno un potere penetrante molto grande. La legge dell'assorbimento dei raggi γ per effetto delle materie che attraversano è anche qui una legge esponenziale. Il coefficiente di assorbimento è in generale 1/100 di quello relativo ai raggi β.

Il potere ionizzante è esercitato dai raggi γ direttamente, separando i ioni delle molecole che incontrano o liberando qualche elettrone dall'atomo, e indirettamente, per mezzo dei raggi β secondari che provoca. Specificamente esso è qui molto minore che non per i raggi β, ma in compenso, data la grande penetrazione, i raggi γ in tutto il loro cammino riescono a liberare una quantità di ioni pari a quelli liberati dai raggi β.

8. — **Le trasformazioni radiattive.** — Da quanto si conosce sui fenomeni radiattivi si conclude che la radiattività è una proprietà degli atomi e non delle molecole. Gli atomi di queste sostanze, che vengono dette radiattive, sono atomi in decomposizione. Ma questa decomposizione non è un disfacimento totale dell'atomo. L'emissione di corpuscoli negativi o positivi dall'atomo non è in indefinito fino all'esaurimento di esso. Anzi è limitato generalmente ad un sol corpuscolo, in ogni caso ad un numero molto piccolo di corpuscoli. Il residuo dell'atomo dopo l'uscita di un corpuscolo α, o di un corpuscolo β, o di un corpuscolo α, e uno β, o finalmente di un piccolo numero determinato di corpuscoli α e β, può essere ancora un edificio che abbia una certa stabilità. Allora esso costituirà da sè l'atomo di un corpo elementare con determinate proprietà, che saranno diverse tanto dall'elemento precedente da cui è disceso, come dagli altri che se ne potranno ottenere dopo successive emissioni di altri corpuscoli.

Le proprietà radiattive di una data sostanza vanno diminuendo col tempo. Questo fatto sperimentale è in pieno accordo con ciò che s'è detto. Anzi l'attività va decrescendo secondo una legge esponenziale, in modo che il tempo necessario perchè la sua attività si riduca ad un mezzo della primitiva, è sempre lo stesso qualunque sia il valore di attività da cui si parte. Questo valore del

tempo che si può indicare con T è chiamato il *periodo* di una sostanza radiattiva.

Se indichiamo con I l'intensità dell'attività di una sostanza radiattiva ad un tempo *t*, o con I_0 quella che essa aveva all'inizio dei tempi, si potrà esprimere la I in funzione della I_0, del tempo, e di un coefficiente λ che misura la velocità di decrescenza così:

$$I = I_0\, e^{-\lambda t} \tag{132}$$

Il coefficiente λ prende anche il nome di *velocità di trasformazione*. Se poniamo

$$\vartheta = \frac{1}{\lambda}\ , \tag{133}$$

la grandezza ϑ è quella che si chiama la *vita media* della sostanza radiattiva, ed è il valore medio della vita individuale dei singoli atomi. I valori di ϑ per diverse sostanze varia entro limiti grandissimi, da 1/500 di secondo a miliardi di anni. Il *periodo* è legato alla *vita* dalla relazione

$$T = \vartheta \log 2\ . \tag{134}$$

Immaginiamo partire da una sostanza radiattiva elementare, primaria, ossia che non derivi da un'altra. Ogni volta che con successive emissioni di qualche corpuscolo dal suo atomo si passa per una forma che ha una certa stabilità, si potrà dire di avere una nuova sostanza elementare, perchè le sostanze si distinguono per i loro atomi. Il passaggio dall'una all'altra è ciò che si suol dire una *trasformazione radiattiva*. Se i corpuscoli emessi dalla prima sostanza avevano una massa d'inerzia sensibile, come quella di un corpuscolo α, allora l'atomo della sostanza nuova avrà un peso atomico minore della precedente. E infatti i corpi radiattivi primari sono sempre a peso atomico molto elevato, quelli secondari hanno peso atomico successivamente minore. Possono però trovarsi due sostanze radiattive con lo stesso peso atomico quando l'atomo dell'una si ottiene da quello dell'altra per l'emissione di un corpuscolo β la cui massa pesante è trascurabile.

Le sostanze radiattive secondarie, ossia quelle che nascono dalla successiva trasformazione di una sostanza primaria, possono trovarsi contemporaneamente in uno stesso corpo, anzi vi si trovano in generale, perchè l'emissione di corpuscoli non si compie in un istante stesso per tutti gli atomi; e per un certo numero di atomi si può iniziare la seconda emissione quando per altri non s'è ancora compiuta la prima. In questo caso l'attività del corpo non seguirà una legge esponenziale semplice del tipo della 132) ma sarà data da una somma di più termini esponenziali con coefficiente λ diverso dall'uno all'altro, perchè diversa è la vita delle varie forme di atomo.

Si può dimostrare che l'intensità di una radiazione determinata è proporzionale alla velocità di trasformazione λ. Chiamiamo infatti con N il numero di atomi di una determinata sostanza che possono emettere un determinato corpuscolo e con ciò trasformarsi. L'intensità I della radiazione corrispondente sarà evidentemente proporzionale alla variazione di N col tempo. Possiamo dunque porre

135) $$I = -k\frac{dN}{dt} \quad .$$

dove k sarà una costante relativa a quella data trasformazione. Combinando con la 132) sarà

$$I_0\, e^{-\lambda t} = -k\,\frac{dN}{dt} \quad .$$

Di qui abbiamo

136) $$dN = -\frac{1}{k}\, I_0\, e^{\lambda t}\, dt \quad ,$$

e integrando

$$N = \frac{1}{k\,\lambda}\, I_0\, e^{\lambda t} + C \quad .$$

Possiamo dunque porre N sotto la forma

137) $$N = N_0\, e^{-\lambda t}$$

in cui N rappresenta il numero di atomi decomponibili presenti all'istante t, mentre N_0 quello di atomi tali presenti all'inizio dei tempi.

Derivando la 137) si ha

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N_0 e^{-\lambda t} = -\lambda N \quad . \tag{138}$$

ossia la variazione del numero N è proporzionale allo stesso numero di atomi presenti, e quindi per la 135)

$$I = k\lambda N \quad , \tag{139}$$

che dice appunto che l'intensità della radiazione è proporzionale al numero di atomi decomponibili presenti e alla velocità di trasformazione λ.

Quando nella sostanza radiattiva si trovassero presenti stadi diversi di trasformazione, ad ogni stadio corrisponde una intensità di radiazione della forma data per I. Così per es. per il radio possono trovarsi presenti contemporaneamente 4 forme di sostanze radiattive; l'intensità totale di radiazione prende allora l'espressione

$$I = k_1\lambda_1 N_1 + k_2\lambda_2 N_2 + k_3\lambda_3 N_3 + k_4\lambda_4 N_4 \quad . \tag{140}$$

Immaginiamo che una determinata sostanza R possa trasformarsi successivamente in altre nell'ordine R_1, R_2, R_3... in questo senso che R produce R_1, R_1 si trasforma in R_2 e così di seguito. Si possono determinare i numeri N, N_1, N_2, N_3, N_4.... di atomi delle rispettive sostanze R, R_1, R_2, R_3, R_4... presenti ad un determinato istante t.

Supponiamo noti i coefficienti λ relativi alle dette sostanze.

Allora sappiamo per la 138) che

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad .$$

Il numero dN_1 ossia la variazione del numero di atomi della sostanza R_1 in un secondo, sarà dato evidentemente dal

numero di atomi di R trasformati, meno il numero di quelli di R_1 già ridotti ad R_2. Potremo dunque scrivere

141) $$\frac{dN_1}{dt} = \lambda N - \lambda_1 N_1 \ .$$

e similmente

142) $$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \ .$$

Introducendo il valore di N dato dalla 137) avremo

$$\frac{dN_1}{dt} = \lambda N_0 e^{-\lambda t} - \lambda_1 N_1 \ .$$

L'integrale di questa equazione è della forma

143) $$N_1 = N_0 \left(a e^{-\lambda t} - b e^{-\lambda_1 t}\right) \ .$$

I valori dei coefficienti a e b si possono determinare [1]. Ponendo che per $t = o$ sia $N_1 = o$ si ricava

144) $$\begin{cases} a = \lambda (\lambda_1 - \lambda) \\ b = - \lambda (\lambda_1 - \lambda) \end{cases}$$

Sicchè si può scrivere

145) $$N_1 = \frac{N_0 \lambda}{\lambda_1 - \lambda} \left(e^{-\lambda t} - e^{-\lambda_1 t}\right) \ .$$

Analogamente, conosciuto il valore di N_1 si può sostituire nella 142), e integrando la equazione differenziale che ne risulta si ha

$$N_2 = N_0 \left(a e^{-\lambda t} + b e^{-\lambda_1 t} + c e^{-\lambda_2 t}\right)$$

(1) Confr. RUTHERFORD. *Radioactive Substances and their Radiactions*. Cambridge, 1913.

in cui

$$
146)\qquad \left\{
\begin{aligned}
a &= \frac{\lambda\,\lambda_1}{(\lambda_1 - \lambda)\,\lambda_2 - \lambda)} \\
b &= \frac{\lambda\,\lambda_1}{(\lambda - \lambda_1)\,(\lambda_2 - \lambda_1)} \\
c &= \frac{\lambda\,\lambda_1}{(\lambda - \lambda_2)\,(\lambda_1 - \lambda_2)}
\end{aligned}
\right.
$$

Finalmente per N_2 si avrebbe

$$
147)\qquad N_3 = N_0\,(ae^{-\lambda t} + be^{-\lambda_1 t} + ce^{-\lambda_2 t} + de^{-\lambda_3 t})
$$

in cui

$$
148)\qquad \left\{
\begin{aligned}
a &= \frac{\lambda\,\lambda_1\lambda_2}{(\lambda_1-\lambda)\,(\lambda_2-\lambda)\,(\lambda_3-\lambda)}\,;\; b = \frac{\lambda\,\lambda_1\lambda_2}{(\lambda-\lambda_1)\,(\lambda_2-\lambda_1)\,(\lambda_3-\lambda_1)} \\
c &= \frac{\lambda\,\lambda_1\lambda_2}{(\lambda-\lambda_2)(\lambda_1-\lambda_2)(\lambda_3-\lambda_2)}\,;\; d = \frac{\lambda\,\lambda_1\lambda_2}{(\lambda-\lambda_3)\,(\lambda_1-\lambda_3)\,(\lambda_2-\lambda_3)}
\end{aligned}
\right.
$$

9. — **Serie di trasformazioni.** — Si conoscono già molti casi di trasformazione radiattiva. Alcuni fenomeni di *radiattività temporanea,* che da principio aveano avuto nomi vari, sono stati poi riconosciuti come dovuti a trasformazioni radiattive.

Quando un gas è restato in contatto con un sale di una sostanza radiattiva presenta esso stesso una sensibile radiattività che va poi diminuendo più o meno rapidamente [1]. Se il sale era di radio l'attività del gas è sensibile anche dopo qualche settimana; se di torio, sparisce in 15 minuti; se di attinio in 1 minuto. Così pure un oggetto esposto per un certo tempo ad un gas radiattivo manifesta una sensibile radiattività.

(1) RUTHERFORD e SODDY. *Radio-active Change,* Phil. Mag. 5, p. 576 (1903).

Questi fenomeni vennero detti di *radiattività indotta*. Ora questa non può essere dovuta ad un'azione dei raggi delle sostanze radiattive, perchè questi raggi possono uscire anche da un tubo chiuso in cui sia la sostanza; la radiattività indotta invece non si manifesta che sopra corpi che si siano trovati nello stesso ambiente della sostanza radiattiva.

Sembra dunque piuttosto che si sia depositata su quei corpi una sostanza radiattiva. Questa sostanza è appunto quella che prende il nome di *emanazione*. Quando dall'atomo di radio viene espulsa una particella α, ciò che resta costituisce l'emanazione del radio.

L'emanazione del radio è un gas radiattivo, chimicamente inerte, e simile agli altri gas inerti conosciuti, l'elio, l'argon, il cripton, lo xenon. La sua vita è di circa giorni 5,5; il periodo di trasformazione, ossia il tempo necessario perchè la metà della sostanza si trasformi, è di giorni 3,8.

La quantità di emanazione in equilibrio con un grammo di radio prende il nome di *curie* datogli dal Congresso di Radiologia tenuto in Bruxelles nel 1910 in omaggio ai Signori CURIE. Il volume occupato da un *curie* è di mmc. 0,6.

La densità dell'emanazione fu misurata da GRAY e RAMSAY [1] con la microbilancia. Considerato rispetto all'atomo dell'idrogeno il peso medio dell'atomo di emanazione dato da più esperienze era di 223. Se si riflette che il peso atomico del radio è di 226,5 e che una particella α pesa circa 4, si vede che il valore dato da GRAY e RAMSAY risponde abbastanza bene alle previsioni. Ed è interessante sapere che la quantità di emanazione pesata era 1/1000 di milligrammo e il tubetto in cui era contenuta pesava 30 milligrammi.

L'emanazione del radio è quella che costituisce il corpo semplice che prende il nome di *niton*, o, più recentemente di *radon*, con un peso atomico più corretto 222.0.

L'emanazione è dunque il gas più pesante che si conosce; il suo peso specifico rispetto alla molecola dell'idrogeno è di 111.

(1) GRAY e RAMSAY, Proc. Roy. Soc., A. 84, p. 536 (1911).

L'emanazione si trasforma in ciò che si chiama il *Radio* A emettendo una particella α. Il radio A si trasforma in *radio* B emettendo ancora una particella α. Il radio B emette corpuscoli β e raggi γ e si trasforma così in *radio* C. Queste tre specie di radio, A, B, C, sono molto attive e quindi a rapida trasformazione. A questi succedono altri tre tipi di radio che prendono il nome di *radio* D, *radio* E, *radio* F, che sono molto meno attivi, e quindi a lenta trasformazione.

Il radio stesso non è una sostanza radiattiva primaria, ma è già il risultato di una serie di trasformazioni. Il capo stipite di questa serie è l'*uranio*. E' un metallo conosciuto, di un colore bianco argenteo, che si estrae dalla *pechblenda* e dall'uranite. Il suo peso atomico è di 283,2, il più alto conosciuto. La serie di trasformazioni dell'uranio per processo radiattivo è riassunta nella seguente tabella, in cui insieme al nome e all'ordine discendente delle varie sostanze, è riportato il valore medio della vita di ciascuna sostanza e la specie di radiazioni che essa emette.

La determinazione del periodo, o della vita, di una sostanza radiattiva si fa, in generale, osservando la diminuzione di attività nella radiazione.

Per le sostanze il cui periodo di trasformazione è molto lungo, o molto breve, si ricorre a metodi indiretti.

Ciascuno dei corpi che figurano nelle tabelle qui riportate costituisce un elemento chimico. Quelli che hanno un periodo molto breve non possono avere importanza chimica; gli altri possono realmente essere catalogati fra gli elementi conosciuti.

NUM. ATOM.	ELEMENTI	DURATA DEL PERIODO	RADIAZ.	PESO ATOMICO
92[1]	Uranio 1	$5 \cdot 10^9$ anni?	α	238
90	Uranio X	10^6 anni ?	β	234
91	Brevium	1,5 giorni	β	234
92	Uranio 2	24-5 giorni	α	234
90	Jonio	$2 \cdot 10^5$ anni?	α	230
88	Radio	2000 anni	α β γ	226
86	Niton	3,85 giorni	α	222
84	Radio A	3,0 min.	α	218
82	Radio B	26,8 min.	β	214
83	Radio C_1	19,5 min.	β	214
84	Radio C_2	2 min.	α	214
82	Radio D	16,5 anni	β	210
83	Radio E	5,0 giorni	β	210
84	Radio F o Polonio	136 giorni	α	210
82	Piombo			206

Un altro gruppo di trasformazioni radiattive si hanno dal *torio*. Il *torio* è uno degli elementi delle terre rare, e si

(1) Per il significato del numero atomico vedi il N. 9 del Capitolo XI pag. 221.

estrae dalla *monazite*. La sua attività fu scoperta dalla CURIE (1) e dallo SCHMIDT (2). Sembra che esso derivi da un isotopo dell'uranio di peso atomo 236. Le trasformazioni alle quali dà luogo sono le seguenti:

NUM. ATOM.	ELEMENTI	PERIODO	RADIAZ.	PESO ATOMICO
90	Torio	1.3×10^{10} anni	α	232
88	Mesotorio 1	5.5 anni	β	228
89	Mesotorio 2	6.2 ore	β γ	228
90	Radiotorio	2 anni	α	228
88	Torio X	3.65 giorni	α	224
86	Emanazione d. To.	54 secondi	α	220
84	Torio A	0.14 secondi	α	216
82	Torio B	10.6 ore	β γ	212
83	Torio C	60 min.	α	212
81	Torio D.	3.1 min.	β γ	208
82	Piombo			208

Una terza serie di sostanze parte dall'*attinio*. Questo elemento fu scoperto dal DEBIERNE (3) mentre esaminava i residui delle analisi fatte dai CURIE. E' un metallo simile al torio. Il suo peso atomico non si è ancora potuto misurare, e

(1) M. CURIE, C. R. 126, p. 1101 (1898).
(2) SCHMIDT, Ann. d. Ph. 65, p. 141 (1898).
(3) DEBIERNE, C. R. 129, p. 593 (1899); 130, p. 206 (1900).

così non si conosce neanche quello dei suoi derivati. Le trasformazioni dell'attinio sono le seguenti:

NUMERO ATOMICO	ELEMENTI	PERIODO	RADIAZIONI
89	Attinio	?	β
90	Radio-Attinio	19.5 giorni	α β
88	Attinio X	10.2 giorni	α
86	Emanazione	3.9 secondi	α
84	Attinio A	0.0002 sec.	α
82	Attinio B	36 min.	β
83	Attinio C	2.1 min.	α
81	Attinio D	4.71 min.	β γ
82	Piombo (?)		

In realtà le trasformazioni non sono sempre così dirette come sono riportate in questa tabella nella quale, per ragioni di semplicità, sono indicati solo i processi più importanti. Così per es., dalle sostanze che possono emettere tanto particelle α che particelle β danno due rami di trasformazioni invece di una sola che è riportata nella tabella.

10. — **L'Elio.** — Un elemento che ha una posizione tutta speciale nei fenomeni radiattivi è l'*elio*. E' noto che l'elio fu scoperto nel Sole per la presenza del suo spettro caratteristico. Nel 1868 JANSSEN e LOCKYER osservando lo spettro della cromosfera solare videro una linea gialla che non corrispondeva a nessuno degli elementi conosciuti. All'elemento da cui quella linea proveniva fu dato appunto il nome di *elio* perchè scoperto nel Sole.

Nel 1891 HILLEBRAND (1), esaminando dei minerali contenenti uranio, riscontrò l'esistenza di un gas la cui natura non si potè subito indentificare. Soltanto nel 1895 il RAMSAY (2) potè esaminare questo nuovo elemento e lo spettro che esso dava fu riconosciuto dal LOCKYER (3) identico a quello dell'elio.

L'elio appartiene al gruppo dei gas inerti. Dopo l'idrogeno è il gas più leggero; il suo *peso specifico* è circa il doppio di quello. Si può separare anche dall'aria atmosferica dove si trova in piccola quantità. E' un gas monoatomico. Difatti il rapporto fra i due calori specifici è di 1.66, come richiede la teoria cinetica per i gas monoatomici.

Il suo peso atomico è 3.994 come fu determinato dal WATSON (4), ma oggi si assume piuttosto il valore 4.008.

Il RUTHERFORD, osservando la coincidenza fra la massa del prodotto di disintegrazione delle sostanze radiattive e quella dell'atomo di elio, pensò che le particelle α che escono dalle sostanze radiattive fossero appunto altrettanti atomi di elio. L'ipotesi fu presto confermata dai fatti, perchè il RAMSAY e SODDY (5) esaminando il gas che si sviluppa dal radio trovò che emetteva la riga D_3 dello spettro, che è quella caratteristica dell'elio. Esperienze successive mostrarono che l'elio che esce dal radio non è dovuto ad un precedente assorbimento di quello che esiste nell'atmosfera, ma si sviluppa realmente dai suoi atomi.

Non solo dal radio, ma da ogni altro elemento radiattivo, si ottiene l'elio ogni volta che quello emette particelle α. Anche l'identità tra queste e l'atomo di elio è stata pienamente confermata. Una particella α è niente altro che un atomo di elio con due cariche elettriche elementari.

Sappiamo che il radio in cui siano presenti anche l'ema-

(1) HILLEBRAND, Bull. U. S. Geol. Surv., 78, p. 43 (1891).

(2) RAMSAY, Proc. Roy. Soc. A. 58, p. 65 (1893).

(3) LOKYER, Proc. Roy. Soc. A. 58. p. 67 (1895).

(4) WATSON, Journ. Chem. Soc., 97, p. 810 (1910).

(5) RAMSAY e SODDY, Nature, 68, p. 246 (1903). Proc. Roy. Soc. A. 72, p. 204 (1903), A. 73, p. 346 (1904).

nazione e il radio A e radio C — quello B non emette raggi α — emana complessivamente un numero

$$n = 13{,}6 \times 10^{10}$$

particelle α per grammo di radio, per secondo.

E poichè in un centimetro cubo alla pressione normale e alla temperatura ordinaria sono contenuti $2{,}78 \times 10^{19}$ atomi di elio, così si può calcolare che un grammo di radio in quelle condizioni produce 158 millimetri cubici di elio per anno.

Esperienze fatte in proposito da BOLTWOOD e RUTHERFORD (1) hanno dato come risultato una quantità di 156 millimetri cubici per anno. La coincidenza col valore calcolato è come si vede, sorprendente.

11. — **Età dei minerali radiattivi.** — Nei minerali di uranio e di torio sono state riscontrate forti quantità di elio. Se si suppone, come è ragionevole, che queste siano dovute alle emissioni di particelle α delle sostanze radiattive presenti nei minerali si può, con i criteri esposti sopra, dedurne un metodo per apprezzare l'età minima di quei giacimenti. Così per es. una torianit del Ceylan, che conteneva l'11% di uranio e il 68% di torio, possedeva 8,9 centimetri cubici di elio per ogni grammo del minerale. Ora dal numero di particelle α che possono uscire dall'uranio e dal torio si calcola che un grammo di uranio dà $1{,}10 \times 10^{-4}$ millimetri cubici di elio per anno, e un grammo di torio $3{,}1 \times 10^{-9}$. Di qui un grammo del minerale doveva dare $3{,}3 \times 10^{-5}$ millimetri cubici di elio per anno. Allora il tempo necessario per produrre 8,9 centimetri cubici di elio per grammo di minerale doveva essere 270 milioni di anni. Questa sarebbe dunque l'età di quel giacimento: nel calcolo si suppone che tutto l'elio formato sia restato incluso nel minerale e niente ne sia fuggito attraverso le roccie nell'atmosfera.

D'altra parte però si suppone anche che lo sviluppo di elio da quelle sostanze sia sempre avvenuto in quel modo in

(1) BOLTWOOD and RUTHERFORD, Wien. Ber. 120, p. 313 (1911) Phil. M. 22, p. 586 (1911).

cui noi lo vediamo prodursi oggi. Ciò è giustificato del fatto che i fenomeni radiattivi non sono di natura chimica, ma solo dipendono dalle proprietà atomiche, quindi non variano con le circostanze di pressione e temperatura.

Lord RAYLEIGH (1) ha fatto in questa materia una larga serie di misure. Il più antico minerale che egli ha riscontrato è lo *Sphene* nell'Ontario, la cui età minima sarebbe di 710 milioni di anni.

Un apprezzamento migliore dell'età di questi minerali si può ottenere dalla quantità di piombo che contengono, come è riportato nel paragrafo successivo.

12. — **L'ultimo grado della serie dell'uranio.** — Le disintegrazioni successive dell'atomo di uranio consistono sostanzialmente nell'emissione di 8 particelle α la massa degli elettroni emessi essendo sempre trascurabile. Partendo dal peso atomico dell'uranio 238,5, e togliendo a questo 8 volte il peso atomico dell'elio, si arriva all'ultimo grado di trasformazione dell'uranio con un peso atomico 206,6. Ora questo valore è vicinissimo, anzi si può dire che coincide, col peso atomico del piombo. Questo fece pensare al BOLTWOOD (2) che il piombo fosse il prodotto finale nella serie di trasformazioni dell'uranio.

L'ipotesi era anche avvalorata dal fatto che in tutti i minerali di uranio conosciuti è contenuta una certa quantità di piombo.

HOLMES esaminò a questo scopo molti minerali nativi di uranite e trovò che la quantità di piombo che essi contenevano era proporzionale all'antichità del minerale, e costante per minerali dello stesso periodo geologico. Anche altre esperienze hanno confermato l'idea del BOLTWOOD.

HOLMES ha anche calcolato l'età dei minerali dalla quantità di piombo che contenevano. Le età così trovate sono naturalmente più grandi di quelle calcolate partendo dalla quantità di elio, perchè il piombo formatosi è restato tutto nel minerale, mentre dell'elio parte se ne può esser liberata. Il valo-

(1) R. J. STRUTT, Proc. Roy. Soc. A. 76, p. 95 (1905). Anche i suoi lavori successivi sono pubblicati nello stesso bollettino.

(2) BOLTWOOD, Amer. Journ. of. Sc. 23, p. 78 (1907).

re più grande trovato è quello relativo ai giacimenti del Ceylan la cui età sarebbe di 1640 milioni di anni. In questo calcolo si suppone che il piombo trovato nei minerali sia dovuto tutto alla trasformazione dell'uranio.

Questo metodo costituisce il criterio migliore che finora si conosca per la determinazione dell'*età degli strati geologici*, perchè ha un buon fondamento sperimentale,

L'ultimo elemento della serie delle trasformazioni dell'uranio ha, come s'è visto, un peso atomico di 206,5. Questo elemento viene detto radio G od anche uranio piombo. L'ultimo elemento della serie del torio ha invece un peso atomico di 208,4 (1). Infatti dal torio il cui atomo pesa 232,4 possono uscire 6 particelle α.

Sicchè il peso atomico di questo ultimo elemento è anch'esso vicino al peso atomico del piombo. Anche per questa serie si è dunque pensato che si arrivi al piombo e anche qui molte esperienze sembrano confermarlo benchè non così luminosamente come per quella dell'uranio. Per ciò quell'ultimo elemento vien detto torio E, o torio piombo.

Per la serie dell'attinio non si può dir niente perchè il suo peso atomico non è ancora abbastanza conosciuto.

Il piombo comune sarebbe così un miscuglio di isotopi provenienti dalle varie serie.

Finalmente si può domandare se il piombo non possá a sua volta trasformarsi in altri elementi di peso atomico inferiore. Si può ben dire che le proprietà radiattive si riscontrano specialmente nei corpi ad alto peso atomico riportati nelle tabelle ma non è una proprietà esclusiva di quelli. Fenomeni simili possono esistere anche negli altri corpi, benchè meno sensibilmente.

(1) Holmes e R. W. Lawson, Ph. M. 28, p. 283 (1914).

VIII. — Teoria elettronica dei metalli.

1. — Ipotesi fondamentali. — Si parte dall'ipotesi che i fenomeni elettrici, che si possono manifestare nei metalli, siano dovuti a movimenti di corpuscoli elettrici, in particolare di elettroni. Gli atomi dei metalli si possono concepire come nel modello di THOMSON, una sfera di elettricità positiva, nel cui interno si muovano gli elettroni, o come nel modello di RUTHERFORD un nucleo centrale positivo con elettroni ruotanti intorno come pianeti intorno al sole.

Gli elettroni possono essere liberi o vincolati. Sono liberi se possono allontanarsi dall'atomo a cui appartengono e unirsi ad altri corpuscoli o camminare negli spazi interatomici o intermolecolari; sono vincolati se possono muoversi soltanto entro la sfera dell'atomo a cui appartengono.

Allora i corpi che contengono elettroni liberi saranno corpi conduttori, gli altri isolanti.

Se mediante qualche energia esterna od interna si potranno fare uscire degli elettroni dagli atomi di un corpo, e renderli liberi, quel corpo con ciò stesso diventa conduttore.

È il caso di un gas che venga ionizzato.

Si possono fare due ipotesi:

a) gli elettroni possono camminare liberamente negli spazi interatomici ed intermolecolari e percorrere anche grandi tratti in un corpo conduttore.

b) gli elettroni si muovono soltanto da un atomo all'altro percorrendo così solo i piccoli tratti interatomici.

La prima ipotesi è quella seguita dal RIECKE, dal DRUDE e dal LORENTZ; in questo caso la corrente elettrica, per es., sarebbe dovuta al trasporto di elettricità fatta dagli elettroni che, pure urtando nelle particelle materiali, possono giun-

gere anche da un estremo all'altro del conduttore. La seconda è l'ipotesi del THOMSON, e in questo caso la corrente elettrica è trasporto di elettricità eseguito da elettroni per tratti da un atomo all'altro; ad ogni arrivo di elettroni da un atomo, altrettanti ne partono, scambiandosi così l'incarico di trasportare l'energia da un estremo all'altro, a piccoli intervalli, quasi in catena.

Seguiamo la prima ipotesi che è anche la più comune, e ci permette di applicare al caso degli elettroni nei metalli le formole date per i gas.

2. — Le formole della teoria cinetica dei gas applicate agli elettroni nei metalli. — Poichè i corpuscoli sono liberi di muoversi, le varie specie di energia si potranno distribuire in uno stato stazionario secondo le leggi note.

Per la legge di equipartizione della energia cinetica si può porre che ogni corpuscolo possegga una energia cinetica media eguale a quella che possederebbe una molecola in una massa gassosa. Se diciamo u la velocità dei corpuscoli, avremo dunque

$$\frac{mu^2}{2} = \frac{RT}{N} \tag{149}$$

l'energia cinetica posseduta da ciascun corpuscolo. Nella formola supporremo R, N, calcolate per una molecolagrammo, quindi il loro valore è indipendente dalla natura del corpo. Per semplicità porremo

$$\frac{R}{N} = \beta \ .$$

Allora β è una costante, e precisamente, se prendiamo $R = 8{,}32 \times 10^7$ *ergon* per grado ed $N = 6{,}5 \times 10^{23}$, risulta

$$\beta = 1{,}28 \times 10^{16} \ .$$

La pressione esercitata dai corpuscoli sarà anche qui espressa dalla formola 7) ossia

$$p = \frac{1}{3} nmu^2 = \beta n T \ , \tag{150}$$

in cui n è il numero di corpuscoli presenti in un centimetro cubo del metallo.

Potremo anche qui definire il *cammino libero medio* e applicare la formola per il trasporto di una grandezza qualunque G posseduta dai corpuscoli. Questa formola si può dedurre con ragionamento analogo a quello con cui si è determinato il coefficiente di attrito interno dei gas (1). Alla grandezza G corrisponde quello che nell'altro problema era la quantità di moto, alla variazione della quantità di moto $m\, dv/dz$ corrisponderà dunque il gradiente di G secondo la direzione del moto. Se diciamo x questa direzione, quel gradiente sarà dG/dx. Allora, se consideriamo una superficie unitaria, la quantità Γ della grandezza G che i corpuscoli trasportano per diffusione in un secondo attraverso l'unità di superficie normale alla direzione x sarà data dalla formola

$$151) \qquad \Gamma = \frac{1}{3} n\lambda u \frac{dG}{dx} \quad (2).$$

3. — **Doppio strato superficiale.** — Quando nel loro moto i corpuscoli giungono alla superficie esterna del corpo conduttore sono arrestati nella loro corsa dalle cariche positive che restano nell'interno, e vengono così a costituire uno strato superficiale esterno di cariche negative, a cui corrisponde verso l'interno uno strato positivo.

Se chiamiamo V l'eccesso di potenziale del metallo sull'ambiente, dovuto a questo strato, e con e indichiamo la carica di un corpuscolo, il lavoro necessario per allontanare un corpuscolo dal metallo sarà dato dal prodotto eV. Allora, perchè sia possibile che il corpuscolo esca dal metallo, si richiede che la sua forza viva sia sufficientemente grande per eseguire quel lavoro, e precisamente se indichiamo con u_n la componente della velocità del corpuscolo nella direzione normale alla superficie, si dovrà avere

(1) Vedi pag. 58, formola 49).

(2) Per una dimostrazione completa di questa formola confr. per es. JEANS, *The dynamical Theory of Gases*. Cap. XI.

152) $$\frac{1}{2} m u_n{}^2 > eV$$

In altri termini la velocità deve superare un valore limite c dato dalla relazione

153) $$c^2 = \frac{2eV}{m} \quad .$$

Sicchè per conoscere quale velocità deve possedere un corpuscolo per poter uscire dal metallo bisognerebbe conoscere il valore che acquista il potenziale del metallo per effetto del doppio strato superficiale. Ma possiamo proporci il problema inverso, e determinare quale è il potenziale che è capace di arrestare i corpuscoli di cui conosciamo la velocità media. Infatti, dalla 150) possiamo ricavare il valore di u in funzione di grandezze note. Poichè si ha

$$u^2 = 3\beta \frac{T}{m} \quad .$$

che si può scrivere anche così

$$u^2 = 3 \frac{RT}{Ne} \frac{e}{m} \quad .$$

Qui e/m è una grandezza nota poichè è il rapporto della carica elettrica alla massa dell'elettrone; Ne è la carica totale trasportata da un atomogrammo monovalente nell'elettrolisi, e che è, come è noto, eguale a 9660 unità eletromagnetiche assolute, e le altre grandezze sono note. Ponendo dunque per la R il suo valore di $8{,}32 \times 10^7$ per il caso della molecolagrammo, per T, 273, per il suo valore e/m più probabile di $1{,}77 \times 10^7$ in unità elettromagnetiche assolute, si ricava

$$u^2 = 1{,}24 \times 10^{14} \quad ,$$

ossia una velocità

154) $$u = 1{,}12 \times 10^7 \quad ,$$

valore che coincide con quello trovato per altre vie.

Allora, ricordando che

$$u^2 = u_x{}^2 + u_y{}^2 + u_z{}^2 \quad ,$$

possiamo come valore medio probabile porre

$$u_n{}^2 = \frac{u^2}{3} = 0{,}41 \times 10^{14} \quad ;$$

e applicando alla formola 153) possiamo ricavarne il valore di V

$$\text{155)} \qquad V = \frac{1}{2} u_n{}^2 \frac{m}{e} = \frac{1}{2} \frac{0{,}41 \times 10^{14}}{1{,}76 \times 10^7} = 1{,}1 \times 10^6 \quad ,$$

in unità elettromagnetiche, ciò che corrisponde a circa 1/100 di volt.

Quando dunque la differenza di potenziale provocata dal doppio strato supera un centesimo di volt, un elettrone sarà in generale fermato alla superficie del metallo.

4. — **Emissione di elettroni dai metalli.** — Ogni volta che qualche causa interna od esterna modificherà opportunamente o lo strato superficiale o la velocità dei corpuscoli, potrà aversi uscita di elettroni dal metallo. Un esempio di un agente esterno che provoca l'uscita di eletttroni dai metalli si ha nell'effetto fotoelettrico di HERTZ. Se sopra un metallo si fanno cadere raggi ultravioletti si provoca dal metallo emissione di corpuscoli. Il LENARD ha dimostrato che essi sono della stessa natura che gli elettroni conosciuti in tutte le altre esperienze. La loro velocità, secondo il LENARD, è di 5×10^7. Non sappiamo se questi elettroni erano liberi o sono stati separati dall'atomo a cui appartenevano per fenomeni analoghi a quelli di risonanza.

L'effeto Edison invece è un'emissione di elettroni dai fili incandescenti, per es. di una lampadina elettrica, ed è dovuta all'energia interna che si sviluppa nel conduttore riscaldato.

Vedremo nei capitoli successivi le leggi fondamentali di questi fenomeni.

5. — **La corrente elettrica.** — Si dice che un conduttore è attraversato da una corrente elettrica se da un estremo all'altro di esso passa una certa quantità di elettricità. Intensità della corrente è la quantità di elettricità che passa in un secondo attraverso una sezione del conduttore normale alla direzione della corrente. Se si considera della sezione soltanto una unità di superficie, allora la quantità di elettricità che passa in un secondo attraverso l'unità di sezione si può chiamare intensità specifica della corrente in quel conduttore.

I corpuscoli di cui ci occupiamo sono veicoli di elettricità. Una corrente di corpuscoli ha dunque per effetto una corrente di elettricità; e viceversa, se l'elettricità non si trova che nei corpuscoli, ogni corrente elettrica ha necessariamente connessa una corrente di corpuscoli. Se in particolare parliamo di elettroni, una corrente di elettroni in un conduttore, in un determinato senso, costituisce una corrente elettrica in senso contrario. Se i corpuscoli fossero positivi, la corrente elettrica coinciderebbe anche nel senso.

Se un conduttore contiene n elettroni per unità di volume e questi si muovono normalmente ad una determinata sezione con una velocità v, in una unità di tempo passeranno attraverso l'unità di superficie normale alla direzione del moto tanti elettroni quanti ne sono contenuti in un prisma di sezione unitaria e di altezza v, ossia vn elettroni. E poichè ciascuno di essi porta una carica e, la quantità di elettricità che passa attraverso l'unità di sezione sarà data da nve, e questa sarà l'intensità specifica della corrente generata dal moto di quegli elettroni. Sarà dunque

156) $$i = n v e$$

Se insieme ai corpuscoli negativi fossero presenti nel conduttore anche quelli positivi, la corrente sarebbe dovuta alla quantità di elettricità negativa trasportata in un senso più quella positiva trasportata in senso opposto, e l'espressione corrispondente per l'intensità i conterrebbe due termini analoghi corrispondenti alle due specie di corpuscoli.

6. — **Legge di Ohm.** — Vediamo come si può determinare il valore di v che comparisce nella 156) Supponiamo che il moto degli elettroni sia dovuto ad un campo elettrico diretto

parallelamente al filo conduttore. Chiamiamo ancora con u la mobilità propria degli elettroni, ossia la velocità con cui si muovono spontaneamente. Se indichiamo ancora con λ il cammino libero medio, percorso tra un urto e l'altro cogli atomi, l'elettrone compie quel tratto in un tempuscolo.

$$\tau = \frac{\lambda}{u} \quad .$$

Durante questo tempo agisca sull'elettrone il capo elettrico di intesità X. L'accelerazione comunicata da questa forza all'elettrone nella direzione del campo, e in senso opposto, sarà evidentemente rappresentata da Xe/m, e quindi la velocità acquistata alla fine del tempuscolo τ sarà

$$\frac{Xe}{m}\tau = \frac{Xe}{m}\frac{\lambda}{u} \quad .$$

e la velocità media in quell'intervallo

$$v = \frac{1}{2}\frac{Xe}{m}\frac{\lambda}{u} \quad . \tag{157}$$

che si può dunque considerare come la velocità effettiva dei corpuscoli nella direzione del campo.

Si suol suppore che tutto il fenomeno non modifichi sensibilmente la distribuzione nè la velocità propria degli elettroni.

Se introduciamo questo valore nella 156) l'intensità i prende l'espressione.

$$i = \frac{1}{2}\frac{n e^2 \lambda}{m u} X \quad . \tag{158}$$

la quale ci dice che l'intensità della corrente è proporzionale al campo, in altri termini questa formola è l'espressione della *legge di Ohm*.

La resistenza del conduttore sarà evidentemente l'inverso del coefficiente di X nella ultima espressione, ossia,

$$r = \frac{2mu}{n\lambda e^2} \quad . \tag{159}$$

e la conducibilità elettrica sarà il coefficiente stesso di X, ossia

$$\sigma = \frac{n \lambda e^2}{2 m u} \quad . \tag{160}$$

7. — **Legge di Joule.** — La velocità acquistata da ogni elettrone alla fine di ciascuna sua libera escursione è come s'è visto $X e \lambda / m u$. Con questa velocità l'elettrone urta in un atomo e la sua energia di disperde, e dà luogo al calore di JOULE. Ora quella energia da ciò che si è detto sarà data da

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m \left(\frac{X e \lambda}{m u} \right)^2 \quad ;$$

ogni elettrone poi in un secondo ha un numero di urti dato da $1/\tau$, ossia u/λ sicchè gli n elettroni contenuti nell'unità di volume disperderanno nel conduttore una energia totale data da

$$J = n \varepsilon \frac{u}{\lambda} = \frac{n m u}{2 \lambda} \left(\frac{X e \lambda}{m u} \right)^2 = \frac{n \lambda}{2 m u} X^2 e^2 ; \tag{161}$$

e ricordando la espressione di i e di r si potrà scrivere

$$J = i^2 r \quad , \tag{162}$$

che è appunto la *legge di Joule*.

8. **Legge di Wiedeman e Franz.** — Immaginiamo in un conduttore una differenza di temperatura in due punti. Gli elettroni della parte più calda possederanno una forza viva maggiore di quella che possiedono gli altri nella parte più fredda. Questa differenza di energia, e quindi di mobilità, provocherà una corrente di elettroni nella direzione e nel senso che li conduce dalla parte calda a quella fredda, e con ciò un trasporto di calore che tende a stabilire l'uniformità della temperatura. Il trasporto di calore seguirà la legge generale nota per il trasporto di una grandezza G posseduta dagli elettroni ed espressa dalla 151).

Poniamo dunque al posto di G la grandezza $mu^2/2$ che è quella che qui si trasporta, e ricordiamo la formola 149) che esprime quell'energia in funzione della temperatura assoluta. Allora nella 151) al posto dG/dx dovremo porre $\frac{3}{2}\beta\frac{dT}{dx}$, se $\frac{dT}{dx}$ è il gradiente di temperatura nel conduttore. La quantità di calore trasportata dagli elettroni in un secondo attraverso l'unità di sezione normale ad x sarà data dunque da

$$\Gamma = \frac{1}{2} u \lambda u \beta \frac{dT}{dx} \quad .$$

e quindi la conducibilità calorifera del conduttore sarà

$$\varkappa = \frac{1}{2} n \lambda u \beta \quad , \tag{163}$$

in cui $\beta = R/N$.

Se facciamo ora il rapporto delle due conducibilità termica e elettrica date dalle 163) e 160) avremo

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = \frac{mu^2}{e^2}\beta \quad ,$$

e per la 150)

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = \frac{3\beta^2}{e^2} T \quad ; \tag{164}$$

e poichè β ed e sono costanti universali si può enunciare la seguente legge: il rapporto fra le due conducibilità termica ed elettrica di un metallo è indipendente dalla natura del metallo, ed è proporzionale alla temperatura assoluta.

La prima parte di questa legge fu enunciata per la prima volta da WIEDEMANN e FRANZ (1) che la dedussero empirica-

(1) G. WIEDEMANN e R. FRANZ, Pogg. Ann. 89, p. 497 (1853).

mente nel 1853; la seconda parte si deve a L. LORENZ (1) che la enunciò nel 1881. La legge però è conosciuta sotto il nome di legge di WIEDEMANN e FRANZ (2).

Se ora si osserva che nei metalli la conducibilità elettrica è presso a poco inversamente proporzionale alla temperatura assoluta, almeno entro certi limiti, se ne deduce che la conducibilità termica è presso a poco indipendente da quella. La verifica sperimentale di questa conclusione è stata fatta dal LEES (3) e da JAEGER e DIESSELHORST (4), i quali ultimi hanno dimostrato sperimentalmente anche la legge di WIEDEMANN e FRANZ.

I risultati sperimentali hanno in generale confermato la legge di WIEDEMANN e FRANZ, esistono nondimeno alcune deviazioni delle quali finora non si è data ragione sufficientemente.

Il LEES, per es., ha verificato che la legge vale abbastanza bene per il *ferro* e il *piombo*, ma per gli altri metalli semplici il rapporto $\varkappa/6$ a temperature basse ha un valore più piccolo che non ad alte temperature, mentre per le leghe avviene il contrario. Il BRIDGMAN e il LUSSANA hanno studiato l'influenza della pressione sulla conducibilità dei metalli. Sembra accertato che una influenza esista ma i risultati sperimentali non sono sempre concordanti.

Uno studio più accurato della conducibilità dei metalli sembra debba includere il variare del numero di corpuscoli liberi, e del loro cammino libero medio, col variare delle condizioni del corpo. È ciò che ha fatto anche il DRUDE.

D'altra parte il LORENTZ (5) ha cercato di introdurre nella teoria della conducibilità dei metalli i criteri del MAXWELL per una distribuzione statistica degli elementi pervenendo così ad una formola per la legge di WIEDEMANN e FRANZ che è poco diversa da quella data sopra.

(1) L. LORENZ, Wied. Ann. 13 pag. 422 (1881).

(2) Cfr. anche H. A. LORENTZ, *The Theory of Electrons*, cap. I, u. 49, Teubner (1909).

(3) LEES, Phil. Trans., t. 208, p. 381 (1908).

(4) JAEGER e DIESSELHORST, Sitz, ber. Berlin p. 719 (1899) e Abh. d. Phys. Techn. Reichsanstalt. t. 3, p. 269 (1900).

(5) H. A. LORENTZ. *The Theory of Electrons*. Nota 29.

Il THOMSON (1) invece svolgendo i criteri della seconda teoria secondo la quale la conduzione elettrica e calorifica sarebbe dovuta a scambio di corpuscoli da una coppia all'altra, perviene ad espressioni che contengono oltre il numero di elementi attivi, costituiti da un doppietto di un corpuscolo positivo e uno negativo, anche la distanza fra i due centri del doppietto e la frequenza con cui un doppietto si scinde. Naturalmente questo maggior numero di variabili si presta a render conto più facilmente dei fenomeni più complessi che le esperienze rivelano.

Ma per i limiti che ci siamo proposti ci basta avere rapidamente accennato a queste complicazioni.

9. — **Elettricità di contatto**. — Quando in un conduttore i corpuscoli hanno preso una distribuzione di equilibrio nessuna corrente vi circola. Ma se sopravviene una causa che modifichi quella distribuzione, il moto dei corpuscoli che ne segue costituisce un trasporto di quantità di elettricità e quindi una corrente elettrica. La causa di tale corrente può essere di varia specie. Una differenza di temperatura in due punti diversi modificherebbe la velocità dei corpuscoli, e con ciò rarefazione in un punto e condensazione in un altro, di qui corrente elettrica. Un contatto fra due metalli che contengano numeri diversi di corpuscoli provocherà un movimento che tende a distribuirli uniformemente, e quindi ancora una corrente. E così se ne possono immaginare altre simili. Nel primo caso accennato si sviluppano forze elettromotrici termoelettriche, nel secondo forze elettromotrici di contatto. Consideriamo come esempio questo secondo caso.

Sia un conduttore lineare il cui asse sia diretto paralellamente ad un asse x. In generale se la distribuzione dei corpuscoli non è uniforme, le grandezze n, λ, u variano col variare di x, ossia sono funzioni di x.

Consideriamo la pressione p generata dai corpuscoli. Anche questa sarà funzione di x, e se per un determinato valore x la pressione è p, per $x + dx$ sarà diventata $+ p \frac{dp}{dx} dx$

(1) J. J. TOMSON. *The corpuscular Theory of the Matter.* cap. 4°.

La differenza fra questi due valori, è quella che provoca la corrente di diffusione. D'altra parte questo accumularsi di corpuscoli in una parte piuttosto che in un'altra dà luogo alla formazione di un campo elettrico X che tende a ristabilire l'uniformità della distribuzione.

L'equilibrio sussisterà quando gli effetti delle due energie sono eguali e di segno contrario. L'effetto del campo sui corpuscoli contenuti fra le sezioni x e $x + dx$ sarà $Xendx$, perchè $n\,dx$ è il numero di corpuscoli contenuti nello strato dx per ogni centimetro quadrato di superficie della sezione.

Si dovrà dunque avere per l'equilibrio

$$Xendx = -\frac{dp}{dx}dx \quad ,$$

ossia

$$Xen = -\frac{dp}{dx} \quad , \tag{165}$$

D'altra parte sappiamo dalla 150) che $p = \beta\, n\, T$, in cui β è una costante, e quindi

$$\frac{dp}{dx} = \beta\,\frac{d(nT)}{dx} \quad .$$

che possiamo introdurre nella 165), per cui avremo

$$X = -\frac{\beta}{en}\,\frac{d(nT)}{dx} \quad . \tag{166}$$

Sia allora il conduttore lineare costituito da due metalli diversi che indicheremo con A e B. La temperatura T sia costante in tutto il conduttore. Nello stato di equilibrio anche il valore di n nel metallo A, che indicheremo con n_A, e quello nel metallo B, n_B, saranno costanti col variare di x. Esisterà però una discontinuità nella zona di contatto dei due metalli. Supponiamo che lo spessore di questa zona sia dx, e in questa il valore di n vari con continuità da n_A ad n_B. Il valore di X dalla formola 166) diventa in questo caso

$$X = -\frac{\beta T}{e}\,\frac{dn}{ndx} \tag{167}$$

La differenza di potenziale corrispondente a questo campo, ossia quella che si formerà al contatto dei due metalli A e B, sarà

$$V_{AB} = \int_{x}^{x+dx} X dx = -\frac{\beta T}{e}\int_{x}^{x+dx}\frac{dn}{n}$$

e poichè n ai due estremi di integrazione prende i valori n_A ed n_B, così integrando e sostituendo a β il suo valore si avrà

$$168)\qquad V_{AB} = \frac{RT}{Ne}\log\frac{n_A}{n_B}\quad ,$$

che è dunque la differenza di potenziale di contatto.

Questa formola ci permette di stabilire la legge di VOLTA. Immaginiamo di avere una serie A, B, C,... M di conduttori in catena. La differenza di potenziale che esisterà agli estremi di questa catena sarà data da una somma di termini della forma della 168). Sarà dunque

$$169)\qquad V_{AM} = \frac{RT}{Ne}\left\{\log\frac{n_A}{n_B} + \log\frac{n_B}{n_C} + \ldots + \log\frac{n_L}{n_M}\right\}$$

ossia

$$V_{AM} = \frac{RT}{Ne}\log\frac{n_A}{n_M}$$

e questo risultato si può esprimere dicendo che la differenza di potenziale agli estremi è quella stessa che si avrebbe se non esistessero i metalli intermedi; che è la legge di VOLTA.

La formola 168) ci dice anche quale è il lavoro che si dovrebbe esercitare per far passare attraverso la sezione di contatto l'unità di quantità elettrica. In altri termini quella formola espressa in unità meccaniche ci dà il calore dell'*effetto* PELTIER.

Le formole date fin qui sono quelle fornite dalla teoria di DRUDE, che si può dire costituisca la teoria classica per i fenomeni elettronici dei metalli. Anche il LORENTZ e il THOMSON hanno studiato gli stessi fenomeni con criteri un po' diversi. Le formole alle quali si giunge in ciascuna di queste tre teorie non differiscono generalmente che per qualche coefficiente numerico molto vicino all'unità.

In tutti questi fatti si è supposto che i fenomeni elettrici nei metalli siano dovuti al movimento degli elettroni o corpuscoli negativi. Non si è inteso il bisogno di ricorrere ad altre ipotesi, per es. di ammettere che la corrente elettrica sia dovuta, piuttosto che solo al trasporto di elettricità negativa in senso opposto alla direzione della corrente, anche a quello di elettricità positiva nel senso stesso della corrente.

Ma esistono altri fenomeni più complessi per i quali le ipotesi fatte non sembrano sempre sufficienti.

10. — **Fenomeni galvanomagnetici e termomagnetici.** — Immaginiamo una lamina metallica disposta in un piano $x\ y$ di un sistema di coordinate; il suo spessore, piccolo rispetto alle altre due dimensioni, sia disposto secondo z. Supponiamo di fare attraversare la lamina da una corrente elettrica parallelamente al piano $x\ y$.

Si formerà nella lamina un sistema di linee di corrente e di linee di egual potenziale, che, secondo le leggi note, si taglieranno ad angolo retto.

Ma immaginiamo che parallelamente all'asse z e nel senso di z positivo agisca un campo magnetico. Allora si possono verificare vari effetti:

1° una distorsione delle linee di egual potenziale: *effetto* HALL;

2° una distorsione delle linee di corrente: *effetto* CORBINO;

3° una differenza di temperatura nel senso delle linee equipotenziali: effetto ETTINGHAUSEN e RIGHI;

4° una variazione di resistenza elettrica nel senso della corrente.

I primi due effetti possono verificarsi contemporanea-

mente o no nella stessa lamina, secondo le condizioni. Sono fenomeni galvanomagnetici ma di tipo diverso da quello conosciuto da molto tempo e che consiste nello spostamento di un filo di corrente in un campo magnetico. Questo si può col CORBINO chiamare *fenomeno elettromagnetico di 1ª specie,* quelli di cui ci occupiamo si dicono allora *fenomeni elettromagnetici di 2ª specie.*

Il 3° e il 4° degli effetti numerati accompagnano sempre i due primi, e ne sono una conseguenza. L'effetto HALL e l'effetto CORBINO sono di speciale interesse per lo studio della costituzione dei metalli e meritano di essere studiati qui.

11. — **L'effetto «Hall».** — E' conosciuto fin dal 1897 [1]. H. E. HALL esaminava così il modo di comportarsi di una lamina attraversata da una corrente in presenza di un campo magnetico. Sia la lamina rettangolare con i lati n ed n paralleli ad x, ed m m paralleli ad y. Gli orli m m erano collegati con i due estremi di un circuito in cui faceva passare una corrente continua nel senso delle x positive, gli altri due n n erano invece collegati con un galvanometro, e i punti di contatto erano scelti convenientemente, in modo che si trovassero sopra una stessa linea equipotenziale. Allora il galvanometro non accusava alcun passaggio di corrente. Ma appena egli faceva agire il campo magnetico parallelamente all'asse z e nel senso delle z positive il galvanometro deviava accusando una corrente. Il senso della corrente così ottenuta variava con la qualità del metallo. Quest'ultimo fatto escluse subito l'ipotesi che il fenomeno fosse dovuto al noto effetto di 1ª specie sopra un filo di corrente, perchè questo provoca uno spostamento della corrente in un senso ben determinato. Basti ricordare la nota *regola della mano sinistra* di FLEMING, per es. sotto la forma data da SCHMIDT-ULM: se la mano sinistra distesa volge la palma a respingere le linee di forza magnetiche, e il dito indice è nel senso della corrente, lo spostamento che la corrente subisce è nel senso del pollice. Sicchè nel caso presente lo spostamento dei fili di corrente dovrebbe avvenire nel senso delle y negative e

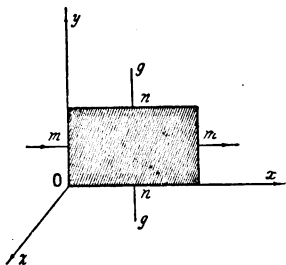
(1) H. E. HALL. *The new action of Magnetism on a permanent electric current.* Amer. Journ. of Math. vol. 2°, p. 287 (1879).

quindi la corrente che il galvanometro accusa dovrebbe ancora essere in quel senso se pure lo spostamento detto porta seco una distribuzione diversa dei potenziali.

L'esperienza di HALL che era eseguita sopra una lamina d'oro dava una corrente in senso inverso a quello dovuto al fenomeno di 1ª specie, ossia nel senso delle y positive. L'argento e il platino si comportano come l'oro, nel platino anzi l'intensità della corrente prodotta è, a parità di altre condizioni, molto più grande che per l'oro e per l'argento. Per il ferro invece il senso della corrente coincide con quello voluto dal noto effetto elettromagnetico.

Fig. 5.

L'intensità dell'effetto HALL, come risulta dalle esperienze, si può esprimere così: chiamiamo i l'intensità della corrente principale mandata nella lamina secondo x, H l'intensità del campo magnetico, d lo spessore della lamina, allora la differenza di potenziale che si stabilisce sui bordi n n della lamina è data da

$$V = k \frac{H i}{d} \quad . \tag{170}$$

in cui k è un coefficiente che dipende dalla natura del metallo. I valori trovati per k sono spesso dell'ordine di 5×10^{-4}, ma le variazioni da un metallo all'altro sono molto grandi.

Il fenomeno di HALL è stato l'oggetto di molti studi dal 1879 in cui fu pubblicato, fino ad oggi. Lo stesso HALL, in una sua nota pubblicata qualche anno fa (1), parla di una possibile spiegazione del suo fenomeno e di quello di ETTINGHAUSEN che lo accompagna. Ma ciò che egli dice è ancora soltanto un abbozzo di spiegazione, non è ancora una teoria del fenomeno, e presenta anche difficoltà non lievi.

(1) H. E. HALL, *Una possibile spiegazione del fenomeno di Hall e del fenomeno di Ettinghausen*. Nuovo Cimento, Serie VI, vol. IX, p. 5 (1915).

L'effetto elettromagnetico di 1ª specie produrrebbe senza dubbio uno spostamento delle masse elettriche, e quindi l'accumularsi di cariche positive in uno degli orli n. Si può calcolare l'intensità di questo spostamento seguendo i criteri della teoria elettronica generale, e si arriverebbe per la differenza di potenziale ad un valore espresso così

$$V = \frac{1}{ne} \frac{Hi}{d} \quad (171)$$

Questa espressoine è del tipo della 170) che è data dalla esperienza. Ma le variazioni che l'esperienza ritrova per il coefficiente k di HALL, variazioni di segno e di grandezza, non appariscono affatto in questa ultima formola.

Il THOMSON ha proposto una via di spiegazione. Egli dice che bisogna tener conto non soltanto dell'effetto che il campo magnetico produce sul cammino libero degli elettroni, ma anche di ciò che avviene durante l'urto di un elettrone con una molecola. L'effetto in questo intervallo potrebbe essere di senso contrario a quello che si ha nel cammino libero, e in alcuni casi questo secondo effetto può superare il primo e portar anche il cambiamento di segno. L'ipotesi è ingegnosa e prevede alcuni fatti che quando fossero verificati sperimentalmente costituirebbero una bella conferma della teoria. Ma finora nessuna conferma di tal genere si è avuta.

Più feconda è stata un'altra via di spiegazione che si ricollega alle idee del RIECKE e del DRUDE sulla conduzione elettronica dei metalli, e recentemente è stata molto bene illustrata dal CORBINO. La corrente elettrica in un metallo, anche secondo le prime idee del RIECKE (1), sarebbe dovuta al moto di ioni dei due segni, positivi che si muovono nel senso stesso della corrente, negativi nel senso opposto.

Il RIECKE in sostanza estendeva allora i concetti del WEBER il quale ammetteva che nell'interno dei metalli esistessero particelle positive libere, mentre le molecole ponderabili sarebbero state negative. Il RIECKE poneva invece esistessero allo stato libero tanto particelle positive, quanto negative.

(1) RIECKE, *Zur Theorie des Magnetismus und der Wärme*. Wied. Ann. 66 p. 353 (1898) e seg.

Questa ipotesi fu poi largamente applicata dallo stesso RIECKE, e più tardi dal DRUDE nella sua teoria elettronica dei metalli (1).

Il DRUDE l'applicò anche al fenomeno HALL e ai fenomeni analoghi conosciuti. La teoria ebbe un primo successo nel fatto che servì a spiegare le deviazioni che si verificano in alcuni casi per la legge di WIEDEMANN e FRANZ.

Il fenomeno HALL veniva sufficientemente spiegato con la teoria del DRUDE, dimostrando come un effetto differenziale fra le deviazioni che subiscono le due specie di correnti corpuscolari, la positiva e la negativa. Secondo il THOMSON però la teoria ha due punti deboli : primo che l'esistenza di particelle positive, che si possano muovere così facilmente nell'interno dei metalli, non è stata mai dimostrata; secondo non vengono abbastanza spiegati alcuni fatti che accompagnano il fenomeno HALL, per es. non è sempre vero per tutti i metalli che l'effetto HALL sia proporzionale al campo magnetico.

12. — **L'effetto «Corbino»**. — Ma l'ipotesi del DRUDE ha avuto una brillante conferma. Il CORBINO, studiando l'effetto che la natura diversa e l'efficienza diversa delle due correnti corpuscolari producevano nel caso del fenomeno HALL, ragionava così. La diversa mobilità dei corpuscoli dei due segni produce una deviazione dalla legge di KIRCHHOFF, secondo la quale le linee di corrente e quelle equipotenziali dovrebbero costituire una rete ortogonale. Ora le leggi di KIRCHHOFF hanno il loro fondamento sulla legge di OHM. Se ricerchiamo l'influenza di questa specie di polarità dei ioni su fenomeni elettrici di altro tipo, che non siano quelli legati alla legge di OHM, si dovranno verificare delle anomalie del tipo di quella di HALL. La *polarità* nel moto delle due specie di ioni veniva espressa dal CORBINO con ciò che egli chiama il *momento ionico*. Se in un metallo circola una corrente e chiamiamo con σ la conducibilità del metallo, e con σ_1/σ e σ_2/σ le frazioni di corrente dovute al trasporto di elettricità dei corpuscoli positivi e dei negativi, e con $e\ v_1$ *ed* $e\ v_2$ le velocità acquistate dalle due specie di corpuscoli in

(1) DRUDE, Dr. Ann. 1, p. 556, (1900); 3, p. 369, (1900).

un campo unitario, si potrà chiamare momento dei ioni positivi l'espressione

$$\frac{e v_1 \sigma_1}{\sigma} .$$

e momento dei negativi

$$\frac{e v_2 \sigma_2}{\sigma} .$$

e l'espressione

$$\text{172)} \qquad E = \frac{e v_1 \sigma_1}{\sigma} - \frac{e v_2 \sigma_2}{\sigma}$$

il *momento ionico differenziale*.

Quando nel metallo fossero presenti egual numero di ioni positivi e negativi l'espressione di E si semplifica così

$$\text{173)} \qquad E = e (v_1 - v_2)$$

Ogni volta che un fatto elettrico si dovrà esprimere in funzione di questo momento ionico differenziale, si avrà un fenomeno di quelli che il CORBINO chiama elettromagnetici di 2ª specie, e che avrà la sua analogia in quello di HALL.

Il CORBINO [1] ideò una esperienza diversa da quella di HALL, e nella quale avrebbe dovuto verificarsi appunto uno di questi fenomeni. E l'esperienza confermò pienamente il suo punto di vista.

Una lamina metallica di bismuto era foggiata a disco, o piuttosto a corona circolare. I due contorni erano orlati con due anelli di rame che costituivano due elettrodi di resistenza trascurabile. Le linee di corrente erano evidentemente raggi, e le linee equipotenziali cerchi concentrici. Questo finchè non agisce nessun campo magnetico. Ma se si fa inter-

(1) CORBINO, *Azioni elettromagnetiche* ecc. N. C. Serie VI, vol. I. p. 397 (1911).

venire una forza magnetica perpendicolarmente alla lamina il cammino dei ioni subirà una deviazione trasversale, e quindi le traiettorie dei corpuscoli si incurveranno, seguendo in ogni punto la risultante tra la forza elettromotrice della corrente e quella destata dal campo elettromagnetico. L'effetto di questo campo, ossia di quella deviazione trasversale del cammino dei ioni, si può bene assimilare ad una corrente circolare che si aggiunga sulla lamina a quella radiale. La lamina si trasforma così in una lamina magnetica, e la corrente circolare si potrà bene studiare dall'induzione che il suo presentarsi provoca in un circuito esterno disposto parallelamente all'orlo del disco. Ed è ciò che l'esperienza ha verificato. Anzi lo studio dell'effetto è stato fatto appunto sulla corrente indotta che si generava nella bobina esterna.

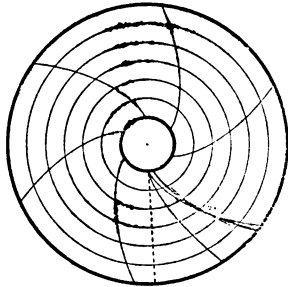



Fig. 6. *La lamina « Corbino ».*

Per le linee equipotenziali, restando tutto simmetrico intorno al centro, non si avrà nessuna ragione di deviazione e resteranno cerchi concentrici. Se ricordiamo che l'effetto HALL consiste appunto in uno spostamento delle linee equipotenziali, dobbiamo asserire che nell'esperienza del CORBINO abbiamo assenza del fenomeno HALL e manifestazione di un fenomeno elettromagnetico nuovo.

E' facile dimostrare che la forma che prendono le traiettorie dei corpuscoli è quella di spirali logaritmiche e che le traiettorie delle due specie di ioni sono ben diverse l'una dall'altra. Se r_1 ed r_2 sono i due raggi interno ed esterno, H il campo magnetico, F la forza elettromotrice, le componenti della velocità dei ioni, espresse in coordinate polari, saranno evidentemente date dalle formole

$$r \frac{d\vartheta}{dt} = \mathrm{H} e v_1 \frac{dr}{dt} \quad .$$

$$\frac{dr}{dt} = e v_1 \mathrm{F} - \mathrm{H} e v_1 r \frac{d\vartheta}{dt} \quad .$$

per i ioni positivi, e altre due analoghe per i negativi. Dalla prima di queste due equazioni ponendo $Hev_1=m_1$ ricaviamo

$$r\,d\vartheta = m_1 dr\ ,$$

da cui

$$\vartheta = m_1 \log r + C\ .$$

La costante C si determina se poniamo per $\vartheta = o$, $r=r_1$. Sicchè potremo scrivere finalmente

$$r = r_1 e^{\frac{\vartheta}{m_1}}\ , \tag{174}$$

che rappresenta una spirale logaritmica. Per i negativi si avrebbe un'altra spirale analoga a questa ma distinta.

Dalla conoscenza delle traiettorie delle due specie di corpuscoli si può pervenire a quella delle vere linee di corrente. Si disegneranno per ciascun punto A le due traiettorie, su ciascuna di esse si applicherà un vettore che rappresenti la frazione di corrente dovuta a quella specie di corpuscoli, e si determinerà il vettore somma. Le linee così ottenute incontreranno i cerchi concentrici con un angolo costante, che possiamo qui chiamare $\frac{\pi}{2} - \beta$. In altri termini le linee di corrente vengono ad inclinarsi rispetto alle linee equipotenziali spostandosi di un angolo β costante dalla direzione primitiva. Questo angolo β è caratteristico in questi fenomeni di induzione elettromagnetica di seconda specie.

Il CORBINO ha calcolato l'intensità di questo effetto; essa risulta proporzionale al momento ionico differenziale, all'intensità della corrente primitiva e al campo. La costante caratteristica del fenomeno è diversa da quella del fenomeno di HALL.

Il fenomeno è ormai noto col nome di *effetto* CORBINO; esso consiste essenzialmente in una distorsione delle linee di corrente per una lamina sottoposta all'azione di un campo magnetico.

L'*effetto* HALL invece dà una deviazione delle linee equipotenziali. L'uno e l'altro sono dovuti all'effetto dif-

ferenziale delle due correnti ioniche in un metallo. L'uno e l'altro hanno per effetto una distorsione della doppia rete ortogonale di linee. Quando una lamina attraversata da una corrente viene sottoposta all'azione di un campo i due fenomeni si trovano in generale sovrapposti. Ma vi sono dei casi estremi in cui non si presenta che l'uno o l'altro dei due effetti.

Quando si ha una lamina a connessione multipla ossia con due contorni distinti, che costituiscono i due elettrodi, come nel caso della corona circolare, si ha il solo effetto CORBINO. Se invece si adopera una lamina omogenea con due elettrodi puntiformi al contorno si presenta il solo effetto HALL. La natura diversa dei due fenomeni è messa in rilievo anche dal diverso comportarsi degli stessi metalli riguardo ai due effetti.

Dalle esperienze del CORBINO e da quelle di ADAMS e CHAPMAN (1) risulta che l'intensità dell'effetto HALL varia da 1 a 2.000.000 in una serie di 12 elementi studiati partendo dal platino e finendo col tellurio; l'effetto CORBINO invece varia per questi stessi metalli da 1 a 150 e senza conservare lo stesso ordine, qui il primo è il cobalto l'ultimo il bismuto.

Il VOLTERRA (2) partendo dalle equazioni fondamentali dei due fenomeni, date dal CORBINO, ha sviluppato una teoria completa della propagazione delle correnti elettriche in una lamina sotto l'azione di un campo magnetico, ed ha fissato le condizioni sopra riferite nelle quali si verificano i casi estremi dell'uno o dell'altro effetto isolato, e stabilito importanti teoremi. Fra questi ha speciale interesse un teorema di reciprocità fra i due punti elettrodi e due punti arbitrari, nei quali si misura la differenza di potenziale. Questo teorema è una estensione di quello già dato dal VOLTERRA nel 1882 per la distribuzione delle temperature e delle correnti in un conduttore. Il presente teorema di reciprocità è stato anche verificato sperimentalmente dal dott. TASCA BORDONARO.

(1) E. P. ADAMS e A. K. CHAPMAN, *The Corbino effect.* Phil. M. s VI, v. 28, p. 692 (1914).

(2) VOLTERRA V. *Sulla corrente elettrica in una lamina metallica sotto l'azione di un campo magnetico* N. C., serie VI, vol. XI, p. 23 (1915).

L'effetto CORBINO ha suggerito un'applicazione singolare che costituisce una specie di paradosso elettromagnetico. CORBINO e TRABACCHI [1] hanno potuto costruire un generatore invertibile per correnti continue, senza contatti striscianti, il quale se è attraversato da una corrente continua può ruotare con una coppia proporzionale al quadrato del campo, quindi senza cambiar di senso all'invertirsi del campo; viceversa sviluppa una forza elettromotrice continua e costante se è messo in rotazione con velocità costante, e finalmente in un campo rotante FERRARIS sviluppa una forza elettromotrice continua e costante anche stando fermo.

Per ciò che riguarda il nostro problema l'effetto CORBINO sembrerebbe dimostrare l'esistenza di corpuscoli delle due specie, mobili nell'interno dei metalli; perchè mentre tutti gli altri fenomeni potevano ancora spiegarsi sufficientemente attribuendoli al moto dei soli elettroni, questo è fondato essenzialmente sull'effetto differenziale delle due specie di ioni. In realtà però quello che realmente risulta dimostrato è soltanto l'effetto differenziale, effetto che si verificherebbe egualmente anche se una delle due frazioni di corrente, σ_1/σ e σ_2/σ, diventasse nulla [2].

13.— **Le costanti fondamentali della teoria.**— Posteriormente il CORBINO [3] in un importante studio teorico sull'azione del campo magnetico nelle lamine ha potuto assegnare delle formole che permettono la determinazione delle quattro costanti fondamentali della teoria elettronica dei metalli, cioè i numeri di corpuscoli dei due segni esistenti per ogni centimetro cubo e la loro mobilità. Il Trabacchi [4] se-

(1) CORBINO O. M. e TRABACCHI G. C. — N. C. serie VI, vol. XI, pag. 95 (1915).

(2) Confr. A. RIGHI, *Sul moto dei ioni* ecc. N. C. s. VI, v. 11. p. 5 (1906).

(3) O. M. CORBINO, *Variazioni magnetiche di resistenza e diminuzione del coefficiente di Hall al crescere del campo.* N. C. s. VI, v. XVI p. 185 (1918).

(4) G. C. TRABACCHI, *Determinazione delle costanti elettroniche del bismuto* N. C, VI, XVI, p. 197 (1918).

guendo i concetti del CORBINO ha sottoposto alla prova sperimentale il bismuto e ne ha ricavato i valori seguenti

$$N_1 = 0,5 \times 10^{18} \qquad N_2 = 1,8 \times 10^{18}$$
$$v_1 = 5.4 \times 10^{15} \qquad v_2 = 15,6 \times 10^{18}$$

in cui N_1 ed N_2 sono i numeri dei corpuscoli positivi e negativi per centimetro cubo, e v_1 e v_2 le rispettive mobilità nel senso del DRUDE. Ciò significa che per determinare le velocità effettive dei corpuscoli si dovrebbero moltiplicare i valori delle v per le rispettive cariche.

IX. — L'Energia raggiante.

1. — **Le leggi di Kirchhoff.** — Lo studio del modo di comportarsi dei corpi in riguardo alla energia raggiante emessa o ricevuta è strettamente collegato con quello della costituzione ultima dei corpi. E' appunto negli ultimi elementi in cui si può risolvere un corpo che risiede l'energia del corpo; dalla natura di quelli dipende dunque il modo di comportarsi dei corpi rispetto all'energia.

Diciamo energia raggiante ogni specie di energia che si può propagare per mezzo di raggi, ossia senza l'intervento della materia ponderabile che la conduca o che la trasporti. Secondo le teorie attuali questa energia è trasmessa per mezzo di vibrazioni trasversali dell'etere. Le varie specie di energia raggiante differiscono per la forma e per la lunghezza d'onda delle vibrazioni.

Un corpo può ricevere energia raggiante che gli venga dall'esterno, o può inviarne all'esterno. Se la riceve può in parte rifletterla, in parte assorbirla, in parte rifrangerla e trasmetterla. La parte di energia assorbita si trasforma generalmente in calore.

Ciò che più ci interessa è appunto la proprietà di assorbire l'energia, e di emetterla. Diciamo *potere assorbente totale* di un corpo la frazione di energia incidente che il corpo ritiene; *potere emissivo totale* la quantità totale di energia che il corpo irraggia per ciascuna unità di superficie.

Se invece di considerare tutta l'energia si tien conto soltanto di quella corrispondente ad una determinata lunghezza

d'onda, o piuttosto a lunghezze d'onda comprese in un piccolo intervallo tra due valori λ a $\lambda + d\lambda$, allora avremo il potere assorbente e il potere emissivo corrispondente a quella lunghezza d'onda. Ogni volta che si vorrà mettere in relazione il potere assorbente di un corpo col suo potere emissivo dovremo considerare soltanto queste grandezze rispetto ad una determinata specie di energia, ossia quella di una determinata lunghezza d'onda nel senso che s'è detto. Una tale energia la potremo chiamare *radiazione semplice.*

Il KIRCHHOFF [1] ha dato due leggi, una di tipo qualitativo, l'altra quantitativo. La prima si può enunciare dicendo che un corpo è assorbente per quelle stesse radiazioni che è capace di emettere. A questa legge è dovuto il fenomeno dell'inversione dello spettro.

La seconda fu data dal KIRCHHOFF per le radiazioni calorifiche, ma è stata poi estesa anche alle altre specie di radiazioni. Si può enunciare dicendo che per ciascuna radiazione semplice il quoziente tra il potere emissivo e quello assorbente, ad una stessa temperatura, è costante per tutti i corpi.

Se chiamiamo con A il potere assorbente di un corpo M, con E il suo potere emissivo, il KIRCHHOFF ha dimostrato che il rapporto E/A dipende soltanto dalla temperatura del corpo e dalla lunghezza d'onda della radiazione. Sicchè se abbiamo più corpi designati cogli indici 1,2,3... m, sarà

$$175) \qquad \frac{E_1}{A_1} = \frac{E_2}{A_2} = \frac{E_3}{A_3} = \ldots = \frac{E_m}{A_m} .$$

Se per un corpo speciale si avesse $A = 1$, ossia se esso è capace di assorbire tutta l'energia che riceve, e ci sarà possibile misurare il suo potere emissivo, e lo indichiamo con E_n, per questo corpo speciale il rapporto in questione risulta eguale ad E_n; e allora potremo scrivere che per un corpo qualsiasi il rapporto E/A è eguale al potere emissivo di questo corpo speciale; potremo cioè scrivere

(1) KIRCHHOFF G. R. — Pogg. Ann. 109, p. 275. (1860), e *Gesammelte Abhandlungen* (1882), Leipzig, p. 574.

$$176) \qquad \frac{E}{A} = E_n \; .$$

2. — **Il corpo nero.** — Un corpo che assorbe tutta l'energia che riceve si dice un *corpo perfettamente nero*. È noto come si possa avere un corpo perfettamente nero. Immaginiamo un involucro chiuso, a pareti opache tanto alla luce che al calore. Se alla superficie di questo involucro si pratica un piccolo foro, le cui dimensioni siano trascurabili rispetto a quelle della superficie totale, in modo che la parte tolta non alteri la distribuzione dell'interno, questa piccola apertura costituisce abbastanza da vicino un corpo perfettamente nero, perchè tutta l'energia che vi penetra resterà nell'interno riflettendosi infinite volte sulle pareti o distribuendosi nelle molecole di un corpo gassoso che vi possa essere, senza tıovare la via dell'uscita. Soltanto una parte trascurabile dell'energia potrà sortirne. Il potere emissivo di questo orificio sarà quello di un corpo perfettamente nero, e che abbiamo chiamato E_n.

Quando la temperatura nell'interno di quell'involucro è sufficientemente alta l'energia che esce dalla finestra può appartenere alla parte luminosa dello spettro. Il corpo nero sarà allora luminoso.

Uno spazio perfettamente chiuso, opaco, isotermo, e termicamente isolato, ha delle proprietà caratteristiche. Le pareti interne si possono supporre perfettamente riflettenti. Vi sarà un continuo movimento di energia, ma in una distribuzione di equilibrio si dovrà avere che la quantità di energia che passa attraverso l'unità di superficie comunque orientata, e in un determinato senso, è sempre costante ed eguale a quella che la attraversa in senso opposto. Lo spazio si può immaginare riempito di un fluido, od anche perfettamente vuoto; la distribuzione ha le stesse proprietà nei due casi. La quantità di energia contenuta in una unità di volume ha un valore costante. Un occhio che potesse trovarsi in quello spazio non distinguerebbe niente, anche se vi fossero presenti dei corpi, ma avrebbe soltanto l'impressione di una luce uniformemente diffusa.

Se sulla parete interna di un tale involucro consideriamo un

elemento ω di superficie, la quantità di energia che viene a colpire su di esso è eguale a quella che in qualunque altro punto dell'involucro attraverserebbe nello stesso tempo un eguale elemento ω comunque orientato. Se dunque pratichiamo un'apertura di superficie ω la quantità di energia che uscirà per questa sarà eguale a quel valore costante che avrebbe l'energia incidente sopra un elemento ω comunque orientato, nell'interno.

D'altra parte è evidente che la quantità di energia che attraversa una determinata superficie è proporzionale all'energia esistente in ciascuna unità di volume nell'interno dell'involucro. Quindi reciprocamente dalla misura dell'energia emessa da un elemento di superficie si può dedurre la quantità di energia esistente nell'interno. Ora l'energia emessa dall'involucro per l'apertura praticata è quella che abbiamo chiamato E_n, e si può misurare.

La relazione che passa tra la quantità di energia distribuita nell'unità di volume nell'interno, e quella che attraversa una unità di superficie si può stabilire così. Chiamiamo W la quantità di energia ordinaria (1) corrispondente ad una determinata lunghezza d'onda, esistente nell'unità di volume. La quantità di energia che esce da questo volume unitario, in cui la quantità W non si esaurisce anzi resta costante, sarà evidentemente proporzionale alla densità W e alla velocità q con la quale l'energia si propaga. Potremo dunque dire senza altro che l'energia uscente da quel volume unitario è

$$Wq \; .$$

Questa energia essendo irraggiata in tutte le direzioni uniformemente, come si suppone, verrà ad attraversare la superficie sferica di raggio unitario, descritta intorno al centro di

(1) Si suol chiamare energia ordinaria quella corrispondente ad una vibrazione non polarizzata, e quindi decomponibile in due vibrazioni ortogonali di ampiezza variabile. Quando le due vibrazioni componenti acquistano ampiezze costanti la vibrazione diviene polarizzata ellitticamente, od anche circolarmente se le due componenti sono eguali. Se invece una delle due componenti si annulla allora la vibrazione è polarizzata rettilinearmente.

quel volume unitario, ancora con distribuzione superficiale uniforme. Se dunque chiamiamo E_0 la quantità di energia ordinaria che esce attraverso l'unità di superficie sferica unitaria sarà

$$Wq = 4\pi E_0 \quad .$$

Se invece dell'energia ordinaria uscente consideriamo quella polarizzata rettilinearmente, perchè questa è quella che si suol misurare, e la chiamiamo E_r siccome l'energia ordinaria si può supporre decomposta in due vibrazioni ortogonali di eguale intensità così potremo scrivere

$$Wq = 8\pi E_r \quad .$$

Di qui ricaviamo la relazione

$$W = \frac{8\pi E_r}{q} \quad . \tag{177}$$

che lega la quantità di energia ordinaria W, corrispondente ad una determinata lunghezza d'onda esistente nell'unità di volume, alla quantità di energia E_r polarizzata rettilinearmente, uscente in un secondo attraverso l'unità di superficie (1).

3. — **Leggi sull'irraggiamento del corpo nero.** — La radiazione uscente da un corpo nero si può analizzare e misurare. Non è qui il caso di esporre i vari metodi di ricerca ma soltanto di riferirne i risultati, che si possono riassumere in alcune leggi fondamentali dovute allo STEFAN e al WIEN.

La legge di STEFAN (2) conosciuta fin dal 1879 si può enunciare così: L'irraggiamento totale del corpo nero è proporzionale alla quarta potenza della sua temperatura assoluta.

(1) Confronta per questo e per i paragrafi successivi: M. PLANCK. *Vorlesung, ü. d. Theorie der Wärmestrahhung* — 2ª ediz. — Leipzig, (1913).

(2) J. STEFAN, Wiener Ber, 79, p. 391 (1879).

Per irraggiamento totale s'intende la somma di tutte le radiazioni semplici, o più esattamente l'integrale esteso a tutte le possibili lunghezze d'onda da zero all'infinito, ossia

$$E = \int_0^\infty E d\lambda \ .$$

Allora la legge di STEFAN si esprime così

178) $$E = \sigma T^4$$

STEFAN dedusse empiricamente questa legge dai risultati sperimentali che possedeva. Dopo di lui BOLTZMANN (1) ne diede una dimostrazione teorica basata sulle idee del BARTOLI circa la pressione della luce. LUMMER e PRINGSHEIM (2) e più tardi KURLBAUM (3) la dimostrarono sperimentalmente. La dimostrazione sperimentale è stata estesa tra — 180° e + 1700° centigradi. Il valore del coefficiente è di crica 6×10^{-5} ergon per secondo e per centimetro quadrato.

La stessa legge si può esprimere riferendosi alla energia di volume. Allora prende la forma

179) $$W = a\, T^4 \ ,$$

in cui il coefficiente a secondo le misure del KURLBAUM (4) e del RUBENS ha il valore

$$a = 7{,}21 \times 10^{-15} \ .$$

La legge di WIEN (5) ci dice qualche cosa sopra là distri-

(1) L. BOLTZMANN, Wied. Ann. 22, p. 291 (1884).

(2) O. LUMMER ed E. PRINGSHEIM, Wied Ann. 63, p. 395 (1897). e Ann. d. Phys., 3, p. 159 (1900).

(3) F. KURLBAUM, Wied. Ann. 65, p. 759 (1898).

(4) F. KURLBAUM,, Verh. d. D. Ph. G. 14, p. 580 (1812).

(5) W. WIEN, Wied. Ann. 52, p. 132 (1894).

buzione dell'energia nello spettro del corpo nero. Questa distribuzione si può determinare sperimentalmente e si rappresenta graficamente portando sulle ascisse le lunghezze d'onda λ e sulle ordinate i valori dell'energia emessa E. La curva ha un massimo per un determinato valore di λ.

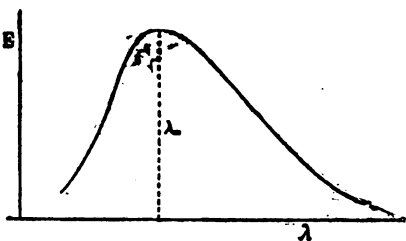



Fig. 7.

Discende poi verso l'asse delle ascisse a cui si avvicina assintoticamente. Il ramo che discende più rapidamente è quello che va verso le λ minori.

L'area compresa fra la curva e l'asse delle λ è quella che misura l'irraggiamento totale E ed è quindi, per la legge di STEFAN, proporzionale alla quarta potenza di T.

La legge di WIEN dice che il prodotto della lunghezza d'onda massima per la temperatura assoluta, a cui la curva corrisponde, è una costante:

$$\lambda_m T = \text{cost.} \tag{180}$$

intendendo per lunghezza d'onda massima il valore di λ a cui corrisponde il massimo nella curva di distribuzione. Il valore della costante che comparisce nella formola è circa 2940 se λ si calcola in micron.

Questa legge fu stabilita teoricamente dal Wien, ed è stata verificata dall'esperienza.

La legge può anche esprimersi dicendo che la lunghezza d'onda massima è inversamente proporzionale alla temperatura.

Un corollario immediato è questo: al crescere di T il massimo della curva di distribuzione si sposta verso le lunghezze d'onda minori, ossia verso il violetto. Da ciò la legge ha anche avuto il nome di *legge dello spostamento*.

Si vede che per temperature inferiori a 2940° l'ampiezza massima corrisponde ad una lunghezza d'onda maggiore di

1 micron. Applicando la legge alla temperatura del sole, che si suppone abbia le proprietà del corpo nero, poichè la massima intensità nello spettro solare corrisponde ad una lunghezza d'onda $\lambda = 0\mu, 58$ ossia alla luce giallo aranciata, se ne deduce che la temperatura del sole, per gli strati emettenti deve essere intorno ai 6000°.

Combinando la legge di WIEN con quella dello STEFAN si deduce una terza legge che si può enunciare così: il massimo della funzione E (λ, T) per l'irraggiamento è proporzionale alla 5ª potenza della temperatura assoluta T, ossia

$$\frac{E_m}{T^5} = B \tag{181}$$

dove B è una costante.

Le leggi del WIEN sono state confermate dalle esperienze di LUMMER e PRINGSHEIM (1), e del PASCHEN (2).

4.— La distribuzione dell'energia nello spettro del corpo nero. — L'esperienza ha permesso di assegnare la curva che rappresenta la distribuzione dell'energia emessa da un corpo nero, in relazione con la lunghezza d'onda, ed è una curva del tipo della fig. 7.

Le leggi ricordate non ci dicono quale sia la forma analitica della funzione che corrisponde a quella curva. Sappiamo soltanto degli studi del KIRCHHOFF che quella distribuzione è una funzione di λ e di T. La legge di STEFAN ci dice solo qualche cosa circa la totalità dell'energia emessa, ossia circa l'area chiusa da quella curva. Quella di WIEN ci insegna che esiste un massimo e questo si sposta con la temperatura. Anzi la legge di WIEN e quella di STEFAN introducono due costanti. I principî della termodinamica non ci possono dire niente di più.

Il WIEN (3) tentò ancora di dare una espressione per la

(1) O. LUMMER e E. PRINGSHEIM, Verh. d. deut. Phys. Ges t. I., p 23 e 215 (1899) e Ann. d. Phys. 6, p. 192 (1901).

(2) F. PASCHEN, Ann. d. Phys. 6. p. 657 (1901).

(3) W. WIEN, Wied. Ann. 58, p. 662 (1896).

funzione F (λ, T) che definisce la distribuzione dell'energia nello spettro.

Partendo dalle leggi conosciute trovò che essa si poteva esprimere mediante il prodotto della 5ª potenza negativa della lunghezza d'onda, per una funzione $f(\lambda T)$ nella quale comparirebbe il solo prodotto λ T. Si ha cioè

$$182) \qquad F(\lambda, T) = \frac{1}{\lambda^5} f(\lambda T)$$

Il WIEN assegnò anche la forma di questa funzione ponendo

$$183) \qquad F(\lambda, T) = C \lambda^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda T}} .$$

In questa formola compariscono appunto due costanti C e c, che si possono facilmente ricondurre a quelle che compariscono nelle due leggi fondamentali dello STEFAN e del WIEN.

L'esperienza (1) però non ha confermato la forma che il WIEN ha dato alla funzione F (λ, T), se non per il caso di lunghezze d'onda molto piccole, sicchè la 183) non è giustificata, e resta vera la 182) perchè è la conseguenza delle due leggi accertate.

Dopo il WIEN molti altri hanno provato a dare la forma della funzione F (λ, T) od anche semplicemente quella di f (λ F) che comparisce nella 182): il THIESEN, LUMMER e JAHNKE, LORD RAYLEIGH, il LORENTZ, il JEANS e finalmente il PLANCK.

Generalmente essi sono ricorsi oltre che ai principî della termodinamica, che non danno più oltre delle due leggi di STEFAN e di WIEN, ai concetti della teoria elettromagnetica della luce, e ai fenomeni della pressione della luce. Non è qui il caso di esporre tutti questi studi, tanto più che in gran parte i risultati ottenuti non soddisfano.

La difficoltà del problema qui è molto più grande che in tanti altri casi nei quali si tratta pure di spiegare una

(1) LUMMER e PRINGSHEIM, Drude's Ann. t. 11, p. 141 (1900).

speciale forma di energia che si manifesta. La radiazione omessa da un corpo è di per se stessa un fenomeno estremamente complesso. Bisogna ricorrere senza dubbio alle ipotesi sulla costituzione del corpo emettente, ma qui non può bastare quello che pure era sufficiente in altri problemi di cui s'è visto qualche esempio. Per dimostrare la pressione esercitata da un gas, o i fenomeni della diffusione e simili bastava ammettere i corpi costituiti di molecole tutte eguali, ed assegnare a tutte egualmente una stessa velocità media, con una escursione libera media eguale per tutte. e così via; in altri termini a tutte e a ciascuna molecola veniva attribuita una identica funzione fisica.

Qui invece si deve dar ragione della emissione di una energia raggiante che comprende un numero infinitamente grande di vibrazioni, con lunghezze d'onda variabili entro limiti amplissimi, potremmo dire da zero all'infinito; e l'intensità di questa energia varia con la lunghezza d'onda e varia con la temperatura. I corpuscoli elementari che emetteranno tale energia non hanno dunque tutti una funzione fisica identica, benchè si possa dire analoga per tutti.

Il problema richiede appunto che si dia ragione del modo di variare dell'intensità col variare della lunghezza d'onda.

Bisogna dunque nella rappresentazione analitica del fenomeno poter distribuire i corpuscoli emettenti in modo da assegnare possibilmente a ciascuno una specie determinata di energia da emettere, e con quella intensità che gli corrisponde.

Ma qui interviene già una prima difficoltà. Lo spettro della energia emessa da un corpo in generale, ed in particolare dal corpo nero che studiamo, è uno spettro che ci apparisce continuo, in modo che non si passa da una lunghezza ad un'altra senza passare per gli infiniti valori che λ può assumere fra quei due. Si tratta dunque di un numero infinitamente grande di valori λ mentre il numero dei corpuscoli emettenti non può essere che finito. Questa difficoltà non è però propria del problema attuale, coincide col problema di assegnare un significato fisico ad ogni spettro continuo, ed è stata studiata in vario modo da autori diversi, senza che si possa dire finora risolta.

Nel caso nostro possiamo evitare la difficoltà immaginando sostituito allo spettro continuo, in cui le lunghezze d'onda

vanno variando con continuità, uno spettro fatto di zone in ciascuna delle quali la lunghezza d'onda resta costante, e cambia bruscamente solo al passaggio da una zona all'altra; a gradinata.

Si tratta allora di assegnare a ciascuna zona elementare di tale spettro un possibile numero di corpuscoli che siano capaci di dare le vibrazioni corrispondenti a quella zona. È dunque una distribuzione statistica che si deve fare e il calcolo delle probabilità ce ne fornisce il modo. Sappiamo anzi che quando la distribuzione può farsi in un certo numero di modi, questo numero viene a misurare la probabilità della distribuzione.

Il metodo è stato fecondo di ottimi risultati in altri problemi. Nella teoria cinetica dei gas il BOLTZMANN è riuscito a dare così un significato fisico molto importante al concetto dell'*entropia* di un gas (1).

Con questi criteri il PLANCK è riuscito a dare una formola che si adatta bene ai risultati sperimentali, ma la sua formola include un'ipotesi nuova, quella dei *quanti*.

5. — **L'ipotesi dei quanti.** — Gli studi del BOLTZMANN avevano già mostrato come si possa mettere in relazione *l'entropia* di un sistema con la *probabilità* del suo stato.

Il PLANCK ha esteso e completato le idee del BOLTZMANN.

Per stato di un sistema fisico, per es. di un determinato volume di gas, si intende l'insieme di tutte le grandezze indipendenti fra loro che bastano ad individuare il modo in cui variano col tempo i fenomeni che si verificano nel sistema. Un sistema abbandonato a se stesso va spontaneamente verso uno stato stazionario di massima probabilità; e contemporaneamente, come sappiamo dal 2° principio della termodinamica l'entropia del sistema va crescendo fino ad un massimo. Entropia e probabiiltà variano dunque nello stesso senso. Ma mentre l'entropia d'un sistema costituito di più altri è data dalla somma delle entropie dei vari sistemi componenti, la probabilità dell'insieme è invece data dal prodotto delle varie probabilità dei singoli sistemi.

(1) Vedi BOLTZMANN nella *Teoria dei gas*, capitolo I, par. 6 ed 8.

Il PLANCK stabilisce tra l'entropia S di un sistema e la sua probabilità W la relazione seguente

$$S = k \log W \tag{184}$$

che esprime la considerazione fatta. Questa relazione assegna alla entropia un valore definito, mentre quella che avea dato il BOLTZMANN definiva l'entropia solo a meno d'una costante additiva. Questa posizione del PLANCK è quella che conduce alla necessità dei quanti, mentre se ci contentiamo col BOLTZMANN di definire la entropia a meno di una costante quella conseguenza sparisce.

La probabilità W del sistema secondo il PLANCK è il numero dei possibili aggruppamenti o *complessioni* che si possono ottenere con gli elementi, che costituiscono il sistema — molecole o atomi od elettroni — compatibili con le condizioni del sistema. Ora è noto che per calcolare quel numero bisogna ricondursi a spazi elementari che comprendano un certo numero di elementi non potendosi giungere alla conoscenza delle grandezze corrispondenti ad elementi singoli. Se l'ampiezza di quegli spazi elementari si può far diventare piccola a piacere, ossia se può esprimersi con una forma di questo genere

$$d\sigma = dx_1 \, dx_2 \, dx_3 \, . \, . \, . \, dx_n$$

in cui σ è un volume dello spazio ad n dimensioni, ed x_1, $x_2 \ldots x_n$ sono le coordinate di questo spazio, allora l'espressione integrale a cui si giungerà per W rappresenta un modo di variare del sistema con continuità; ma se invece quegli spazi elementari sono necessariamente di grandezza finita e quindi esprimibili solo nella forma

$$\int d\sigma = \int\int\int \ldots \int dx_1 \, dx_2 \, dx_3 \, . \, . \, . \, dx_n = G$$

allora l'espressione a cui si giungerà deve contenere come elemento necessario quella grandezza G minima, ma finita, e quindi includerà una distribuzione in *quanti*.

Gli spazi elementari G sono i campi di eguale probabilità.

Ora per giungere all'espressione fondamentale del PLANCK data dalla 184) non esiste, almeno finora, altra via che ricorrere agli spazi elementari di grandezza finita. E precisamente per il caso di oscillatori, che sono gli elementi di un sistema che può assorbire ed emettere radiazioni, ogni oscillatore essendo definito da due grandezze, f che si può chiamare il *momento* e ψ che rappresenta *l'impulso*, lo spazio rappresentativo a cui bisogna ricorrere per determinare la probabilità sarà uno spazio a due dimensioni, e l'elemento di questo spazio sarà in grandezza finita, ed espresso da

$$\int\int df \,.\, d\psi = h \quad . \tag{185}$$

Questa grandezza h costituisce una costante universale ed è quella che comparisce in tutte le formole che si deducono con la teoria dei *quanti*.

Il valore e le dimensioni di questa costante del PLANCK sono queste

$$h = 6{,}414 \times 10^{27} \text{ erg. sec.} \tag{186}$$

mentre la costante k della formola 184) è data da

$$k = 1{,}34 \times 10^{-16} \frac{\text{erg.}}{\text{grad.}} \quad . \tag{187}$$

6. — **La formola di Planck**. — Ciò premesso, si abbia una sostanza emettente contenuta in un involucro chiuso e impermeabile alla radiazione. Sia costituita di elementi che agiscono come oscillatori e che perciò assorbiranno ed emetteranno energia. Ogni oscillatore abbia il suo periodo proprio di vibrazione e siano presenti tutte le frequenze possibili.

Si può porre come intuitivo che quando un tale sistema ha raggiunto uno stato stazionario la distribuzione nel suo interno è uniforme in ogni punto e la quantità media di energia di una determinata lunghezza d'onda posseduta da un oscillatore sarà proporzionale alla quantità di energia di quella specie presente nel sistema .

Se chiamiamo con ϱ_λ la quantità di energia ordinaria, ossia non polarizzata, di lunghezza d'onda λ presente in una unità di volume, in altri termini la *densità* di quella specie di energia, e con w_λ la energia media ordinaria di un oscillatore dello stesso periodo, la proporzionalità viene espressa dalla formola

188) $$\varrho_\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} w_\lambda \ .$$

E poichè l'energia emessa è proporzionale a quella esistente nell'unità di volume, e per λ decrescente l'energia emessa va diventando indefinitamente piccola, così altrettanto si dovrà dire per ϱ e quindi anche per w. Potremo dunque dire che al diminuire della lunghezza d'onda diminuisce l'energia dell'oscillazione corrispondente. Se invece di λ consideriamo ν legato a λ dalla relazione

189) $$\lambda = \frac{q}{\nu} \ ,$$

in cui q è la velocità di propagazione dell'energia e ν la *frequenza*, o numero di vibrazioni per un secondo, possiamo dire che col crescere della frequenza diminuisce l'energia dell'oscillatore corrispondente [1].

Questa diminuzione avverrebbe con continuità. Ma poichè non possiamo seguirla con continuità il PLANCK sostituisce una distribuzione in zone elementari in ciascuna delle quali l'energia resta costante. Queste zone elementari sono di grandezza finita e corrispondono ai campi G di cui abbiamo parlato.

Gli oscillatori contenuti in questi campi di eguale probabilità possono assorbire energia con continuità [2], ma non possono emetterla se non quando ne posseggono un numero

(1) Si preferisce in generale di tener conto della frequenza ν piuttosto che della lunghezza d'onda λ perchè quella non cambia passando da un mezzo ad un altro, mentre λ dipende dalle costanti del mezzo.

(2) Nella prima forma della teoria il PLANCK aveva posto che anche l'assorbimento dovesse compiersi per quanti di energia, ma nella nuova forma ha potuto introdurre l'assorbimento continuo.

intero di *quanti* elementari, e nell'emissione l'energia dell'oscillatore si riduce allo zero. Questi quanti elementari dipendono dall'ampiezza dei campi G che per gli oscillatori è data da h, come s'è visto, e dalla frequenza ν propria dell'oscillatore. E precisamente il *quanto di energia* del PLANCK è

190) $$\varepsilon = h\nu \, .$$

Con queste ipotesi fondamentali il PLANCK dimostra che l'energia media di frequenza ν degli oscillatori si può esprimere così

191) $$w = \frac{h\nu}{e^{\frac{Nh\nu}{RT}} - 1}$$

in cui N è il numero di AVOGADRO per la molecolagrammo e T la temperatura assoluta del sistema.

Se invece di ν introduciamo λ, secondo la 189), avremo

192) $$w = \frac{ch}{\lambda} \frac{1}{e^{\frac{Nch}{R\lambda T}} - 1} \, .$$

E allora, ricordando la 188), la ϱ prenderà la forma

193) $$\varrho = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{Nch}{R\lambda T}} - 1} \, .$$

e finalmente, per la 177) osservando che l'energia esistente nell'unità di volume è niente altro che la densità ϱ, e ponendo al posto di q la velocità c propria del vuoto, potremo scrivere

194) $$E_\lambda = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{Nch}{R\lambda T}} - 1} \, .$$

Questa espressione è appunto la forma che prende la funzione R(λ,T) nelle ipotesi del PLANCK. Come si vede la funzione corrisponde perfettamente alla forma data dal WIEN nella 182). La formula del PLANK è l'unica che coincide con con i risultati sperimentali (1).

Se la 194) si applica ai valori di λ e di T per i quali il prodotto T è piccolo rispetto ad R/N essa si riduce a

195) $$E_\lambda = \frac{c^2 h}{\lambda^5} e^{-\frac{Nch}{R\lambda T}}$$

che è della forma della 183) data dal WIEN. Applichiamo invece a valori grandi di λT, allora potremo porre

$$e^{\frac{Nch}{R\lambda T}} = 1 + \frac{Nch}{R\lambda T}$$

e la formola 193) per la densità di volume diventa

196) $$\varrho = \frac{8\pi RT}{N\lambda^4}$$

e quella per l'energia emessa 194)

197) $$E = \frac{cRT}{N\lambda^4}$$

Queste due ultime formole rappresentano la legge di distribuzione di LORD RAYLEIGH (2) e che suol anche esser detta equazione spettrale di JEANS (3) e LORENTZ (4). Ciascuno di

(1) Vedi per es. le esperienze di RUBENS e KURLBAUM in Ann. d. Ph. 4, p. 649 (1901) ed anche quelle precedenti di LUMMER e PRINGSHEIM già citate.

(2) LORD RAYLEIGH, Phil. M. 49, p. 539 (1900).

(3) J. H. JEANS, Phil. M. (6), 17, p. 229 (1909); Phil. M. (6), 10, p. 91 (1905).

(4) H. A. LORENTZ, IV Congresso dei Matematici, Roma; Nuovo Cimento s. V, vol. XVI (1908); *The theorie of Electrons*, p. 80... (1909).

questi tre ha seguito una via diversa per giungere a questa legge, ma son tutti partiti dalle stesse ipotesi e giunti allo stesso risultato.

7. — L'equipartizione dell'energia e le formole di Jeans-Lorentz. — Le formole 196) e 197) a differenza della formola del PLANCK si conformano al *principio dell equipartizione dell'energia*. Quando si è parlato dell'energia posseduta dalle molecole gassose, si è detto che il principio della equipartizione richiede che per molecole le quali ammettono un moto complesso si attribuisca la stessa quantità di energia a ciascun grado di libertà.

Lo stesso principio ci dice che in un sistema di corpuscoli in moto, quando si sia raggiunto uno stato stazionario, a ciascun corpuscolo si deve attribuire la stessa quantità media di energia, anche se i corpuscoli sono di specie diversa e possiedono masse diverse. Se si potesse esaminare separatamente ciascun corpuscolo in un determinato istante si riscontrerebbe che l'energia varia di molto dall'uno all'altro, ma se si prende in esame una zona sufficientemente estesa del sistema, e si calcola il valore medio dell'energia cinetica posseduta dai corpuscoli, questo valore non cambia da una zona all'altra, purchè tutto il sistema si trovi in equilibrio alla stessa temperatura. Questo fatto ci permette di attribuire a ciascun corpuscolo una stessa quantità di energia e precisamente quel valore medio determinato.

Il principio della equipartizione della energia si deve al MAXWELL che lo enunciò fin dal 1860, ed ha avuto vaste ed importanti applicazioni specialmente per opera del BOLTZMANN.

Nel caso attuale il sistema che emette energia raggiante può contenere molecole, atomi, elettroni, ma per il principio di MAXWELL devono essere considerati tutti alla stessa stregua.

Per sapere poi quale energia dovremo attribuire a ciascun corpuscolo bisogna sapere il grado di libertà che essi posseggono. Ed in questo computo bisogna tener conto tanto dell'energia cinetica quanto di quella potenziale. Se immaginiamo che i vari corpuscoli vibrino intorno ad una posizione di equilibrio, come sembra più naturale ammettere per

il meccanismo della emissione, si sa stabilire il numero dei gradi di libertà del sistema. E' un problema statistico, si riduce a determinare il numero dei modi possibili di vibrazione, ed è analogo ad un problema di acustica già studiato da LORD RAYLEIGH.

Per vibrazioni la cui lunghezza d'onda è compresa fra λ, e $\gamma + d\lambda$ quel numero è dato nel caso nostro da

$$\frac{16\pi}{\lambda^4}\, d\lambda \quad , \tag{198}$$

e rappresenta il numero totale dei gradi di libertà di tutti i corpuscoli contenuti in un volume unitario.

Basterà allora moltiplicare questo numero per la quantià di energia che sappiamo doversi attribuire a ciascun grado di libertà, ossia quella espressa dalla formula 62) (1). Otteniamo così la formola 196) che rappresenta appunto la quantità di energia di quella specie contenuta nell'unità di volume. Il JEANS vi è giunto appunto per questa via.

8. — **Il valore dell'ipotesi di Planck.** — La formola di PLANCK non si conforma al principio della equipartizione dell'energia, anzi parte da un principio diverso. Si ricondurrebbe ancora a quella se il granulo ε o il *quanto* elementare di energia fosse una costante; ma se ε fosse una costante non si arriverebbe alla formola di PLANCK. D'altra parte quella formola è la sola che dia ragione dei risultati sperimentali, mentre la altre formole non vi si adattano e comprendono in se stesse conseguenze inammissibili.

L'ipotesi fondamentale del PLANCK si presenta come in opposizione al concetto che sogliamo avere dell'energia. Nella sua espressione più semplicista il variare per gradi dell'energia equivale al dovere ammettere nell'energia stessa una struttura atomica come nella materia. Ora certo nessuno potrà mai ammettere, per es., che l'energia cinetica di un moto rettilineo possa variare solo in modo discontinuo, ossia per salti bruschi di velocità.

(1) V. Cap. IV, 17, p. 64.

Secondo il PLANCK, la sua ipotesi non richiede questo, ma basterebbe ammettere questa natura discontinua soltanto nei casi di irraggiamento ondulatorio elettromagnetico. Anzi anche meno. L'ipotesi dei *quanti di energia,* dice il PLANCK (1), esige solamente che nelle leggi elementari che reggono le forze atomiche esistono certe discontinuità che avranno per conseguenza la distribuzione in regioni discontinue di probabilità. La struttura in quanti non si riferisce direttamente all'energia, ma alla probabilità.

Ciò che è certo di tutto questo è che finora la legge di PLANCK è la sola che dia ragione dei fatti, e non soltanto in questo caso ma in molti altri che finora non avevano avuto una spiegazione soddisfacente. Così, per es., le difficoltà che si incontrano nello studio dei calori specifici e della legge di DULONG e PETIT, con l'ipotesi del PLANCK vengono eliminate.

Il postulato di NERNST secondo il quale l'entropia di un corpo, almeno dei corpi solidi e liquidi, è nulla allo zero assoluto, con le conseguenze immediate che anche il calore specifico a pressione costante, e il coefficiente di dilatazione divengono nulli a quella temperatura, postulato che ha secondo alcuni l'importanza di un terzo principio della termodinamica, viene pienamente dimostrato con questa ipotesi, mentre non lo è finora in nessun altro modo.

Dovremo tornare sulla ipotesi di PLANCK nello studio di altri fenomeni nel capitolo successivo (2).

(1) PLANCK, *Conferenza tenuta alla Società chimica di Berlino* il 16 dec. 1911.

(2) Recentemente è stata proposta una nuova formula per la legge della distribuzione dell'energia nello spettro normale. Vedi G. GIANFRANCESCHI — Atti P. Acc. d. Sc. a. LXXIX. p. 1179 (1926).

X. — Il meccanismo della emissione.

1. — I fenomeni ottici e i fenomeni della emissione. — I fenomeni luminosi si possono considerare o nei corpi che emettono la luce, o nei raggi che ce la trasportano. Sogliamo chiamare *fenomeni ottici* quelli che si riscontrano nel cammino dei raggi luminosi, mentre gli altri più propriamente si dicono *fenomeni di emissione*.

Quanto ai fenomeni ottici sappiamo dalla fisica generale che la luce si propaga nel vuoto in linea retta con una velocità di circa 300.000 chilometri al secondo (1), che i raggi si possono riflettere, rifrangere, con le leggi ben note, possono dar luogo a fenomeni di dispersione, di interferenza, di polarizzazione. Tutti questi fenomeni si spiegano molto bene con la teoria delle ondulazioni di HUYGHENS-FRESNEL, e in particolare i fenomeni di interferenza ci permettono di determinare con grande precisione la lunghezza d'onda delle vibrazioni trasversali dell'etere corrispondenti ad ogni determinata specie di luce. E ciò non solo nello spettro visibile ma anche in quello costituito dai raggi X.

Per i raggi luminosi dello spettro visibile si suol assegnare la lunghezza d'onda con quattro cifre significative di cui quella di ordine più elevato dà i decimi di micron ossia i decimillesimi di millimetro, e l'ultima dà le unità ÅNGSTRÖM os-

(1) Le più recenti misure sulla velocità della luce sono quelle di MICHELSON che nel 1924 servendosi di uno specchio rotante sopra una distanza di circa 35 chilometri ha ottenuto il valore di 299.820 chilometri. Egli però ha tuttora in corso misure di maggior precisione con le quali spera poter assegnare il valore della velocità con un errore dell'ordine di un chilometro al secondo.

sia diecimilionesimi di millimetro. Ma per i raggi X per i quali la lunghezza d'onda raggiunge solo qualche u. Å, o al più diecine di Å la precisione può raggiungere facilmente i millesimi di u.Å.

Per ciò che riguarda la teoria ondulatoria i fisici sono concordi nell'asserire che è fino ad oggi l'unica teoria che ci può dar ragione dei fenomeni ottici. HERTZ nel 1889 diceva che, umanamente parlando, la teoria delle onde luminose è certezza (1). Il SOMMERFELD (2) riferendo questo giudizio di HERTZ dice che, per ciò che riguarda i fenomeni ottici nel senso che abbiamo detto, quella certezza non solo non è stata scossa, ma anzi è stata confermata dal fatto che i fenomeni conosciuti e studiati quaranta anni fa sono ora estesi a tutto il vastissimo campo dei raggi X e dei raggi γ,

D'altra parte però le vibrazioni luminose dell'etere partono dalla sorgente luminosa, ossia dal corpo emettente, i fenomeni dell'emissione sono dunque quelli che provocano le vibrazioni dell'etere che si trasportano nei raggi luminosi. Questa relazione, che senza dubbio è una relazione di causa ad effetto, tra i fenomeni dell'emissione che si compiono nella sorgente luminosa e il moto vibratorio che esiste nei raggi luminosi, costituisce oggi una delle maggiori difficoltà della fisica teorica.

2. — **La regolarità degli spettri luminosi.** — Non abbiamo altro modo di studiare la luce emessa dai corpi che analizzando i raggi luminosi che ne riceviamo. Il prisma, o meglio, il reticolo, ci permette di scindere un raggio luminoso, che generalmente è la somma di molte vibrazioni di lunghezza d'onda diversa, nei raggi semplici corrispondenti ciascuno ad una determinata lunghezza d'onda, ossia di luce monocromatica. Se il corpo luminoso è un gas l'analisi della sua luce dà uno spettro costituito da un certo numero di strie corrispondenti a lunghezze d'onda determinate; ma a mano a mano che il gas si andasse condensando in vapore, in liquido, in solido le primitive strie del suo spettro si an-

(1) H. HERTZ. Gesammelte Werke. I. p. 340..

(2) A. SOMMERFELD. *Atombau u. Spektrallinien.* Cap. V, par. I.

drebbero allargando e fondendo insieme in uno spettro continuo. In ogni modo lo spettro della luce emessa da ciascun corpo è caratteristico di quel corpo, e costituisce il più preciso e sensibile strumento di analisi dei corpi.

Ogni atomo possiede un numero molto grande di linee spettrali. L'atomo di *elio*, che è uno dei gas più semplici conosciuti, ha uno spettro che contiene circa 100 linee spettrali. Quello dell'*uranio* ne contiene 4940. Un atomo si può dunque paragonare ad uno strumento musicale molto complesso che emette contemporaneamente centinaia e migliaia di note. Questa similitudine è del ROWLAND. In realtà perchè si abbia in uno spettro un certo numero di linee non si richiede che esistano altrettanti punti vibranti con periodo costante e determinato corrispondente alla frequenza propria di quelle linee. Un solo corpuscolo vibrante può dar luogo a più linee spettrali perchè la sua vibrazione viene decomposta dallo spettroscopio che funziona da analizzatore. Anzi quanto più una vibrazione è irregolare tanto più grande è il numero delle linee che essa produce nello spettro, perchè si può decomporre in un numero maggiore di componenti.

Noi sappiamo ben poco del meccanismo dell'emissione, ma dalla meravigliosa regolarità e persistenza delle vibrazioni che ritroviamo nei raggi luminosi si deve arguire ad una meravigliosa regolarità e armonia nei moti vibratori che esistono nell'atomo emettente. Questa regolarità ci permette di assegnare la lunghezza d'onda di una determinata stria di un dato elemento con una precisione straordinariamente grande con la certezza che qualunque volta ripetiamo le misure a distanza di tempo, di luogo, con altri esemplari del corpo, ritroveremo esattamente la stessa misura. Così, per es., la riga rossa del cadmio [1] è dovuta a vibrazioni la cui lunghezza d onda è misurata in u.Å. da 6438,4702, ossia in millimetri

$$\lambda = 0^{mm},00064384702 \ .$$

Due raggi di questa stessa stria si possono fare interferire anche quando uno di essi ha fatto un cammino di vari

(1) Confronta A. A. MICHELSON. *Light waves aud their uses.* Chicago 1903.

centimetri più lungo di quello dell'altro, ciò significa che dopo centinaia di migliaia di vibrazioni la lunghezza d'onda si è conservata rigorosamente la stessa. E' appunto a questa persistenza che si deve la possibilità di misurare una lunghezza contando il numero di vibrazioni luminose che essa contiene.

La misura del metro campione in lunghezza d'onda rappresenta oggi quella che presenta maggiore precisione e maggior fiducia di non essere alterata. Fu eseguita dal MICHELSON in collaborazione col BENOIT, e il risultato di lunghe serie di misure permette di affermare che il metro campione comprende un numero di lunghezze d'onda della stria rossa del cadmio espresso da

1 553 163,99.

Naturalmente un raggio di luce, anche se di luce monocromatica di una determinata lunghezza d'onda, contiene la somma di moti vibratori di un numero molto grande di corpuscoli emettenti. Le piccole differenze che possono esistere da un vibratore all'altro si manifestano nella larghezza della stria dello spettro. E le strie dello spettro, anche dei gas più perfetti hanno sempre una certa larghezza, ossia comprendono vibrazioni la cui lunghezza d'onda oscilla entro determinati valori. Ma se possiamo misurare la lunghezza d'onda di una stria con la precisione che s'è detto, ciò significa che quella incertezza, ossia la differenza massima tra le lunghezze d'onda esistenti è al più dell'ordine dell'ultima cifra misurata.

Il MICHELSON anche in questo campo è quello che ha fatto le misure più delicate e più interessanti col suo rifrattometro interferenziale, con cui ha potuto misurare la larghezza delle strie, e scinderle quando sono doppie o triple. Il suo metodo si applica oggi anche nello studio delle stelle doppie e in alcuni casi anche nella misura diretta del diametro stellare.

3. — **Le serie spettrali.** — Da che si riuscì a misurare le lunghezze d'onda si cercò se esistesse una qualche relazione numerica tra le strie di uno stesso corpo, analogamente a

quel che avviene negli strumenti musicali di cui le note contengono sempre un certo numero di armonici corrispondenti ai vari termini della serie di FOURIER. Il BALMER [1] per il primo, osservò che partendo da un numero fondamentale h le lunghezze d'onda delle strie $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$, $H\delta$ dell'idrogeno misurate da FRAUNHOFER si potevano esprimere moltiplicando h rispettivamente per $9/5$, $4/3$, $25/21$, $9/8$; ossia potevano rappresentarsi così

$$\frac{9}{5}h \ , \ \frac{16}{12}h \ , \ \frac{25}{21}h \ , \ \frac{36}{32}h$$

dove i numeratori sono sucessivamente 3^2, 4^2, 5^2, 6^2, e i denominatori sono le differenze dai quadrati 3^2-2^2, 4^2-2^2, 5^2-2^2, 6^2-2^2. Il numero h fu dal BALMER posto eguale a 3645,6 in u.Å. Sicchè la formola di BALMER si scrive

$$\lambda = 3645{,}6 \frac{m^2}{m^2-2^2} \qquad m = 3, 4, 5 \ldots . \tag{199}$$

Per formarsi una idea della esatezza di questa formola basta paragonare i valori di λ misurati sperimentalmente con quelli calcolati con la formola per i primi termini, ossia per $m=3$, 4, 5, 6, 7, 8, 9, per l'idrogeno:

	m = 3	m = 4	m = 5	m = 6	m = 7	m = 8	m = 9
λ misur.	6563.07	4861.52	4340.64	4101.90	3970.24	3889.21	4835.54
λ calcol.	6563.04	4861.49	4340.66	4101.90	3970.25	4889.21	3835.53

Il BALMER previde che anche per le strie degli altri elementi si potrebbe applicare la stessa formola purchè si possa determinare il numero fondamentale h. Il RYDBERG e il RITZ trovarono che lo stesso numero fondamentale

(1) J. J. BALMER. *Notiz über die Spektrallinien des Wasserstoff*. Ann. Ph. Ch. vol. 25. p. 80 (1885).

si può applicare a tutti gli elementi. Si preferisce oggi nelle formule spettrali esprimere il numero delle vibrazioni contenute in un centimetro, piuttosto che la lunghezza d'onda. Allora la serie di BALMER data dalla 199) prende la forma

$$\frac{1}{\lambda} = \nu = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right) \tag{200}$$

in cui
$$R = \frac{4}{h} \qquad m = 3, 4, 5, \ldots$$

Dopo il BALMER sono state date altre formole da KAYSER e RUNGE [1], e dal RYDBERG [2].

Per alcuni elementi le linee sono aggruppate due a due, o tre a tre, ecc. Per esempio il sodio ha uno spettro a linee doppie. Queste due linee corrispondono a due formole date dal RYDBERG. Le formole del RYDBERG per il sodio sono queste:

$$\begin{aligned} \frac{\nu}{K} &= \frac{1}{(1+\sigma)^2} - \frac{1}{(m+\mu_1)^2}, \\ \frac{\nu}{K} &= \frac{1}{(1+\sigma)^2} - \frac{1}{(m+\mu_2)^2}, \end{aligned} \tag{201}$$

nelle quali ν è la frequenza della linea, K, σ, μ_1, μ_2 sono costanti che hanno i valori seguenti

$$\begin{aligned} K &= 109675 \\ \sigma &= 0{,}6498 \\ \mu_1 &= 1{,}1171 \\ \mu_2 &= 1{,}1163 \end{aligned}$$

m è il numero intero che dà i successivi ordini delle linee.

Anche altri metalli alcalini presentano spettri di linee accoppiate e anche per essi valgono le formole del RYDBERG.

(1) H. KAYSER u. C. RUNGE, Ann. Phy. Ch. 41, p. 302 (1890).

(2) J. R. RYDBERG, *Rapport au Congrès international de Physique* t 2. p. 200. Paris 1900.

Altre formole sono state assegnate da RUNGE e PASCHEN, STONEY, JULIUS, LARMOR, SUTHERLAND, KOLACEK, RIECKE, LINDEMANN, RITZ, GARBASSO, ma la formola di BALMER resta come formola fondamentale. Si suole oggi scriverla sotto la forma più generale

$$\nu = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{K^2}\right) \tag{202}$$

conosciuta sotto il nome di formola BALMER-RYDBERG-RITZ nella quale R è la costante di RYDBERG un po' diversa da quella di BALMER, e precisamente

$$R = 109737 \text{ cm}^{-1}$$

Quello che propriamente suol chiamarsi la *frequenza* di una stria luminosa è il numero di vibrazioni emesse in un secondo, e poichè la velocità della luce è 3×10 *cm* così la frequenza fondamentale corrispondente alla costante di RYDBERG è

$$\nu = 3 \times 10^{10} \times 109737$$

Nello spettro dell'idrogeno, oltre le linee considerate dal BALMER e per le quali vale la formola 199) o quella più generale 202) in cui $n=2$ si è riscontrata dal PASCHEN l'esistenza nell'ultrarosso di linee per le quali deve porsi $n=3$, e dal LYMANN linee nell'ultravioletto per le quali deve porsi $n=1$.

Per l'elio, secondo il BOHR, le formole dovrebbero scriversi moltiplicando la R per il coefficiente 4, e ponendo $n=3$, ed $n=4$. Per il valore di K si intende sempre che devono prendersi i numeri interi positivi maggiori di n.

Il tipo della formola di BALMER si applica oggi anche agli spettri ad alta frequenza corrispondenti ai raggi X.

Gli *spettri a bande*, infine, sono caratterizzati dall'accumularsi di strie in una data zona dello spettro, per cui, con uno spettroscopio con piccolo potere dispersivo, appariscono confuse con continuità. Le linee si addensano ad un estremo della banda e vanno sfumando dall'altro estremo. Il DESLANDRES esaminando una grande quantità di misure di osserva-

zione ha potuto assegnare una formola spettrale che si può scrivere

$$\frac{1}{\lambda_m} = a + b\,m^2 \qquad 203)$$

in cui λ_m significa la emmesima stria, contando a partire dal bordo netto della banda.

4. — **Equazione fotoelettrica di Einstein.** — Le formole riportate nel paragrafo precedente sono ottenute empiricamente, ossia raccogliendo le misure sperimentali e cercando le formole algebriche che meglio le rappresentavano. Naturalmente questa regolarità nei raggi luminosi deve essere connessa con un relativo meccanismo di emissione nella sorgente luminosa.

E' compito della fisica teorica di costruire ipotesi che diano ragione dei fatti osservati: i successivi progressi nella osservazione decideranno se l'ipotesi debba accettarsi, o modificarsi, o abbandonarsi.

Fino ad oggi la teoria che meglio corrisponde ai risultati sperimentali è quella fondata sulla equazione fotoelettrica di EINSTEIN, estesa dal BOHR ai fenomeni della emissione e dell'assorbimento.

Abbiamo visto che l'energia luminosa, specialmente quella dovuta a raggi di alta frequenza, può provocare da un metallo l'uscita di elettroni (1), purchè l'energia comunicata sia sufficiente per vincere il potenziale superficiale del conduttore. La legge di EINSTEIN si fonda sul postulato fondamentale della teoria dei quanti, che cioè energia raggiante di una frequenza ν è sempre emessa od assorbita in un numero intero di quanti elementari ε espressi da

$$\varepsilon = h\,\nu \qquad 204)$$

in cui h è la costante di PLANCK (2).

(1) Vedi Cap. VII parag. 4.
(2) Vedi pag. 172.

La legge fondamentale di EINSTEIN [1] dice che l'energia cinetica acquistata da un elettrone di massa m è uguale al quanto elementare di energia diminuito del lavoro fatto dall'elettrone per superare lo strato superficiale

$$\frac{mv^2}{2} \; h\nu - P \quad . \tag{205}$$

Nella maggior parte dei problemi il lavoro P si può trascurare.

Questa legge sembra confermata dai fatti. Se indichiamo in generale con W l'energia posseduta da un corpuscolo, quella per esempio comunicata da un potenziale V nella scarica in un tubo a gas rarefatto in modo che

$$W = e\,V \quad ,$$

l'energia raggiante che se ne può ottenere, o nel campo visibile, o nel campo dei raggi X, ha una frequenza limitata al valore massimo

$$\nu = \frac{W}{h} \quad . \tag{206}$$

Valori minori si intende che possono esistere perchè non tutta l'energia emessa è trasformata in energia raggiante.

5. — **La legge di Einstein-Bohr.** — L'estensione che ha fatto il BOHR (2) alla legge di EINSTEIN si può enunciare dicendo che tanto nell'emissione che nell'assorbimento l'energia di un corpuscolo non può variare che per quanti $\varepsilon = h\nu$, sicchè indicando con W_i l'energia iniziale del corpuscolo e con W_f quella finale in ciascun processo si ha sempre

$$W_i - W_f = h\nu \tag{207}$$

che vale tanto per l'emissione che per l'assorbimento purchè si tenga conto del segno.

(1) Confronta *Ann. d. Ph.* 17 p. 132 (1905).
(2) N. BOHR. *Philos. Mag.* 28 p. 332. (1915).

Ora l'energia di un corpuscolo nella teoria di BOHR ha la espressione

208) $$W = - \frac{2 \pi^2 m e^2 E^2}{h^2} \frac{1}{n^2}$$

in cui e è la carica elettrica dell'elettrone-corpuscolo emettente, E quello del corpuscolo positivo, o nucleo, a cui l'elettrone è legato, h la costante di PLANCK, ed n un numero intero positivo, il numero di quanti corrispondenti all'energia W. Se allora riteniamo n per indicare il quanto dello stato iniziale e poniamo m per quello finale e introduciamo il valore di W nella 207) ricaviamo per la frequenza

209) $$\nu = \frac{2 \pi^2 m e^2 E^2}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

che è del tipo della formola di BALMER.

Ma interessa vedere come si giunge alla espressione dell energia W. Consideriamo il caso più semplice di un corpuscolo che ruoti intorno al nucleo. L'energia che esso possiede è di due specie energia potenziale, energia cinetica. La forza che trattiene l'elettrone essendo la forza di COULOMB l'energia potenziale sarà

210) $$e_p = - \frac{E e}{a}$$

in cui e ed E sono le cariche elettriche dell'elettrone, e del nucleo, a è la distanza a cui sono posti i due corpuscoli, e, nel caso di rotazione, è anche il raggio dell'orbita elettronica; il segno meno significa che si tratta di forza repulsiva quando le cariche sono dello stesso segno, qui e ed E sono di segno contrario quindi e_p risulta positiva.

Per l'energia cinetica si dovrà calcolare l'espressione $mv^2/2$. Osserviamo perciò che nel moto rotatorio dovrà aversi che la forza centrifuga $m\, a\, \omega^2$ dovrà essere eguale alla forza coulombiana $e\, E/a^2$, essendo a il raggio ed ω la velocità angolare del moto circolare, sicchè può porsi

211) $$m\, a^3\, \omega^2 = e\, E$$

Se ora si introduce l'ipotesi quantistica si deve porre col BOHR che il momento dell'impulso, ossia $p=mva$ è legato al concetto dei quanti dalla relazione

$$212) \qquad 2\pi p = nh$$

Sicchè si deve avere

$$213) \qquad p = mva = ma^2\omega = \frac{nh}{2\pi}$$

che combinata con la 211) ci da la velocità v sotto la forma

$$214) \qquad v = a\omega = \frac{2\pi e E}{nh}$$

Il raggio a si ricava egualmente dividendo la 213) per quest'ultima, e conosiuto a si ricava il valore di ω. Si arriva così a (1)

$$215) \qquad a = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e E}, \quad \omega = \frac{8\pi^3 m e^2 E^2}{n^3 h^3}$$

Si hanno così gli elementi per calcolare l'energia potenziale e_p e quella cinetica e_c e quindi l'energia totale W che è la somma di quelle due.

Come si vede la formola di BALMER, dimostrata con la teoria di BOHR, contiene due volte l'ipotesi dei quanti, una volta nella legge fondamentale EINSTEIN-BOHR, e una seconda volta nella assegnazione del momento d'impulso.

Questa seconda introduzione conduce anche per il raggio a dell'orbita elettronica ad una espressione quantistica: il raggio a è direttamente proporzionale al quadrato del numero intero n, dunque i possibili raggi di orbite elettroniche staranno tra loro come la serie dei quadrati dei numeri naturali,

(1) Confr. A. SOMMERFELD. *Atombau u. Spektrallinien*. Cap. IV. par. 3.

ossia indicando con a_1, a_2, a_3, ... i possibili raggi orbitali, si avrà

$$216) \qquad a_1 : a_2 : a_3 : \ldots a_n \ldots = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \ldots n^2 \ldots$$

Ne segue che l'emissione di uno o più quanti di energia fa saltare l'elettrone da un'orbita stazionaria ad un'altra di minore energia corrispondentemente al salto che fa il numero n dei quadrati.

La formola di BOHR espressa dalla 209) si riconduce a quella di BALMER data dalla 202) ponendo $E = e$ per il caso dell'idrogeno ed $R = 2\pi^2 m e^4 / h^3$.

Si può estendere al caso degli altri atomi per i quali il numero atomico non sia più eguale ad 1 come per l'idrogeno, ma sia espresso in generale da Z. Allora si ha che $E = Z e$ e la 209) diventa

$$217) \qquad \nu = R Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

6. — **Azione di un campo magnetico. — L'effetto Zeeman.** — Alla conoscenza del meccanismo dell'emissione contribuisce lo studio dell'azione di un campo magnetico sulla sorgente luminosa.

Anche lo studio degli spettri a righe dei corpi elementari ha una importanza grande per la conoscenza dei corpuscoli vibranti ai quali sarebbe dovuta l'emissione. E non soltanto nell'osservazione delle linee o serie di linee che possono essere emesse dall'elemento, ma specialmente per l'effetto che può esercitare un campo magnetico od elettrico sul fenomeno stesso dell'emissione.

Il ZEEMAN (1) osservò nel 1896 che se si sottopone un gas incandescente all'azione di un campo magnetico le strie luminose isolate dello spettro si sdoppiano in due, tre o più linee distinte.

(1) P. ZEEMAN. *Over den invloed eener magnetisatie op den aard van het door een stof uitgezonden licht*, Zittingsversl. Amsterdam 5 (1896), p. 181, riprodotto in Phil. Mag. (5), 43, p. 226 (1897).

Ecco come si osserva il fenomeno. Fra i poli di un elettromagnete molto potente si dispone la sorgente luminosa, per es. un tubo PLÜCKER. Uno dei poli del magnete ha un foro, lungo il suo asse, che permette di osservare la luce emessa dal corpo O anche nella direzione stessa del campo.

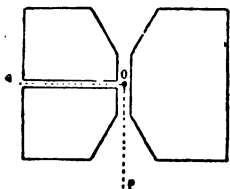



Fig. 8

Si esamina allo spettroscopio la luce emessa o normalmente al campo, nella direzione OP, o parallelamente in direzione OQ. Se il campo non agisce si vedono le singole linee di emissione proprie del corpo. Ma se si fa agire il campo, purchè questo sia sufficientemente forte, le linee si vedono sdoppiate in due o più linee vicine tra loro. Il caso più semplice è questo, che una semplice linea viene sdoppiata in due se si osserva in direzione del campo, mentre la stessa linea ne dà tre se osservata in direzione normale del campo. Le due linee nuove sono da una parte e dall'altra della linea primitiva, e ad egual distanza; parallelamente al campo la linea primitiva è scomparsa e si vedono solo le due laterali, mentre in direzione normale si vede la linea primitiva nel mezzo e le altre due simmetricamente a quella. Quando lo sdoppiamento è più complesso, è sempre un numero eguale di linee che compariscono da una parte e dall'altra della linea primitiva e sempre disposte simmetricamente.

Le tre linee che si vedono nella direzione OP sono polarizzate rettilinearmente; il piano di polarizzazione della linea centrale è perpendicolare a quello delle due linee laterali e parallelo al campo. Le due linee che si vedono secondo OQ sono invece polarizzate circolarmente e in senso opposto, cioè se il senso di vibrazione di una è destrorso, ossia nel senso stesso in cui si muovono le lancette dell'orologio, quello dell'altra è sinistrorso ossia nel senso inverso a quello dell'orologio.

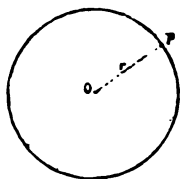



Fig. 9

Questo è il fenomeno che è noto sotto il nome di *effetto*

ZEEMAN. La spiegazione di esso fu data per il primo dal LORENTZ, e si può esporre in modo elementare (1).

Bisogna intanto supporre che il sistema emettente sia un corpo elettrizzato, altrimenti non subirebbe l'effetto del campo.

Questo corpuscolo elettrizzato ha una posizione di equilibrio, e quando ne sia stato allontanato per effetto di una causa proporzionata, esso prenderà a vibrare intorno a quella posizione con legge armonica. Questo moto sarà dovuto ad una forza diretta verso la posizione di equilibrio, e proporzionale allo spostamento del corpuscolo, ossia alla distanza della sua posizione attuale dalla posizione di equilibrio. Sia O questa posizione (fig. 9) e P il corpuscolo vibrante sopra una traiettoria che sia circolare di centro O. Se la massa del corpuscolo è m, e la distanza di esso da O la diciamo r, la forza agente su di esso sarà della forma

$$fr \quad . \tag{218}$$

dove f è il coefficiente di proporzionalità della forza. D'altra parte la forza centripeta, a cui il corpuscolo P è sottoposto, sarà espressa, al solito, dal prodotto della massa per il quadrato della velocità lineare del punto, diviso per la distanza r. Questa forza deve essere eguale ad fr come abbiamo supposto, sarà dunque

$$\frac{mv^2}{r} = fr \quad . \tag{219}$$

e se invece della velocità lineare introduciamo quella angolare ω, essendo $v = \omega r$ si ricava

$$\omega = \sqrt{\frac{f}{m}} \quad . \tag{220}$$

La durata del periodo di vibrazione essendo data da $2\pi/\omega$, il numero di vibrazioni compiute nell'unità di tempo sarà

(1) H. A. LORENTZ. *The Theory of Electrons*, Leipzig 1909 cap. III. Confronta anche J. J. THOMSON. *The corp. Theory of the Matter*. Cambridge 1907, cap. II.

$\omega/2\pi$, ossia ω è quello che si dice la *frequenza* della vibrazione, perchè proporzionale al numero di vibrazioni in un secondo. Questa frequenza naturalmente non dipende dal senso in cui si muove P sul cerchio.

Se ora si fa agire un campo magnetico perpendicolarmente al piano della traiettoria circolare di P sappiamo che si eserciterà una forza sul corpo P elettrizato. Questa forza è normale al campo e proporzionale alla sua intensità H, alla carica elettrica e del corpo, e alla sua velocità v. Nelle ipotesi fatte, essendo il campo perpendicolare al moto, l'azione del campo sarà espressa da

$$\text{221)} \qquad \mathrm{H}ev \ .$$

Se la direzione di v non fosse perpendicolare a quella di H si dovrebbe aggiungere come fattore il seno dell'angolo che fanno le due direzioni.

La direzione di questa forza, conforme a ciò che s'è detto, sarà secondo il raggio OP; il senso dipenderà dal segno delle grandezze che vi compariscono, e poichè H ed e avranno un segno proprio, il senso della forza elettromagnetica varierà con quello di v. Sia il campo diretto verso l'alto, secondo il disegno in modo da uscire dal foglio, v sia nel senso delle lancette dell'orologio ed e positivo. Allora la forza Hev sarà nel senso che va da P ad O ossia nel senso stesso della forza fr. Sicchè la forza totale che agisce secondo il raggio sarà

$$\text{222)} \qquad \frac{mv^2}{r} = fr + \mathrm{H}ev \ .$$

e quindi poichè $\omega = \frac{v}{r}$ sarà

$$\omega^2 = \frac{f}{m} + \frac{\mathrm{H}e\omega}{m} \ ,$$

da cui si ricava

$$\omega = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{H}e}{m} + \sqrt{\frac{f}{m} + \frac{\mathrm{H}^2e^2}{4m}} \ .$$

Ora dei due termini sotto il radicale il primo è ordina-

riamente molto grande rispetto al secondo. Sicchè questo si può trascurare e porre

$$\omega = \frac{1}{2} \frac{He}{m} + \sqrt{\frac{f}{m}} \quad .$$

e ricordando la 220) e chiamando con ω_0 il valore primitivo di ω dato da quella, sarà

$$223) \qquad \omega = \omega_0 + \frac{1}{2} \frac{He}{m} \quad .$$

Se il punto vibrasse nel senso inverso si troverebbe analogamente

$$224) \qquad \omega = \omega_0 - \frac{1}{2} \frac{He}{m} \quad .$$

Queste due formole ci dicono che la frequenza della vibrazione circolare è cresciuta per la vibrazione destrorsa, è diminuita per la sinistrorsa.

Mentre in assenza del campo il senso della vibrazione non aveva influsso sulla frequenza, quando il campo agisce la frequenza cresce o diminuisce secondo il senso della vibrazione. La quantità di cui varia la frequenza è la stessa per le due specie di vibrazioni.

Se oltre quelle due vibrazioni circolari in un piano perpendicolare al campo ne consideriamo un'altra rettilinea che si compie sempre nella direzione del campo, l'azione di questo su tale vibrazione sarebbe nulla, perchè sappiamo che quell'azione è p r o p o r z i o n a l e al s e n o d e l l ' a n g o l o che fanno le due direzioni del campo e del movimento.

Immaginiamo dunque che primitivamente, ossia prima dell'azione del campo, esistano nel sistema vibrante tutte tre queste specie di vibrazioni considerate, una rettilinea nella direzione in cui agirà il campo, le altre due circolari in un piano normale al campo, e tutte tre della stessa frequenza ω. Quando il campo agirà si manifesteranno tre frequenze diverse, ossia ω, $\omega + \frac{1}{2} \frac{He}{m}$, ed $\omega - \frac{1}{2} \frac{He}{m}$, perchè quella rettilinea non si è alterata. Se osserviamo allo spet-

troscopio la luce emessa in direzione normale al campo appariranno tre linee luminose, una che è quella primitiva di frequenza ω, e quindi con una lunghezza d'onda che potremo chiamare λ, e altre due dovute agli altri due valori della frequenza alterata e corrispondenti a due lunghezze d'onda $\lambda - \varepsilon$, e $\lambda + \varepsilon$, la prima della frequenza accresciuta, la seconda di quella diminuita. Queste tre luci saranno polarizzate rettilinearmente, perchè le due circolari appariscono normalmente come rettilinee, e precisamente quella di mezzo sarà polarizzata nella direzione del campo, le altre due perpendicolarmente al campo.

Se invece osserviamo nella direzione stessa del campo, le due linee laterali appariranno con quello stesso spostamento ossia con quegli stessi valori $\lambda - \varepsilon$ e $\lambda + \varepsilon$ osservati nell'altra direzione. Ma la luce corrispondente alla frequenza ω e alla lunghezza λ essendo polarizzata rettilinearmente nella direzione in cui osserviamo, non sarà visibile perchè una vibrazione rettilinea non manda onde elettromagnetiche, e quindi luminose, nel senso longitudinale. Le altre due saranno invece polarizzate circolarmente ed in senso inverso.

E questo è appunto il fenomeno di ZEEMANN nel caso più semplice.

Le tre specie di vibrazioni primitive di frequenza ω che devono esistere nel sistema vibrante non richiedono la presenza di tre corpuscoli diversi. In generale la vibrazione di un corpuscolo intorno al suo punto di equilibrio si può decomporre in tre vibrazioni semplici dirette secondo tre assi ortogonali, od anche in una rettilinea e una circolare in un piano perpendicolare a quella; ma in casi più complessi anche in una rettilinea e due circolari in senso inverso. Se la forza è del tipo di una forza elastica, proporzionale alla distanza del corpuscolo dalla sua posizione di equilibrio, quelle tre componenti possono avere lo stesso periodo di vibrazione e la linea spettrale corrispondente può scindersi in tre linee al sopravvenire del campo magnetico.

Ma se la forza non segue quella legge allora la durata di oscillazione, e quindi la frequenza, sarà in generale diversa nelle tre direzioni principali. La luce emessa darà tre linee in parti diverse dello spettro, ma saranno linee semplici. Il

campo magnetico potrà produrre uno spostamento delle linee ma non una separazione in più linee.

Il LORENTZ ha dimostrato, nel caso generale che, affinchè una linea si possa dividere in n altre linee, si richiede che la linea primitiva sia *ennupla*, o ciò che si può dire in altra forma, che il sistema che dà quella linea abbia n gradi di libertà. Un solo elettrone ha in generale 3 gradi di libertà dunque può dare una linea tripla.

Le prime esperienze di ZEEMAN del 1896 aveano mostrato soltanto un allargamento nelle linee spettrali. Il LORENTZ studiò il problema dal lato analitico e ne dedusse che si dovea verificare una vera separazione di una linea primitiva in un *duetto* o in un *terzetto* di linee, secondo che si osservasse nella direzione del campo o in quella normale. Il ZEEMAN riuscì in esperienze ulteriori, nel 1897, a separare le linee. Inoltre potè studiare il tipo di polarizzazione delle linee e trovò che la linea del *duetto* che corrisponde ad una frequenza minore ossia ad una lunghezza d'onda maggiore era polarizzata in senso destrogiro. Ciò significa che nella formola 222), che è quella che si riferisce alla polarizzazione destrorsa, il termine additivo è negativo: quindi poichè H si è preso positivo si deduce che deve essere negativa la carica e, così è dimostrato che il vibratore è un *elettrone*. Le esperienze si sono poi moltiplicate, e si sono verificati casi molto più complessi di separazione in 2, 3, 4, 5, 6 ecc. fino a 19 componenti. Il KING (nel 1912) ha fatto uno studio speciale sullo spettro del ferro. Ha esaminato 662 linee dello spettro; di queste 393 danno un *terzetto*, 118 un *sestetto*, 49 un *quartetto*, 9 non danno separazione, tutte le altre danno fenomeni più complessi.

Un risultato importante dell'esperienza è questo che il valore di e/m che si ricava dagli spostamenti delle varie linee non è costante, pur variando solo di poco intorno al valore conosciuto per altre vie.

Per gli spettri le cui linee sono legate da una legge determinata e distribuite in serie, e per le linee corrispondenti di elementi diversi il PRESTON affermò che dovesse aver luogo lo stesso tipo di separazione.

Le esperienze di RUNGE e PASCHEN hanno confermato questa legge.

7. — **Nuova teoria dell'effetto Zeeman.** — L'effetto ZEEMAN è certamente connesso con il comportamento delle particelle emettenti nella sorgente luminosa, e si capisce quanto varrebbe l'averne una teoria completa per la conoscenza dell'intima struttura dei corpi. La teoria del LORENTZ ha il difetto di supporre che il corpuscolo vibrante sia trattenuto nella sua orbita da una forza di tipo elastico. Se il corpuscolo emettente è un elettrone ruotante intorno al nucleo la forza deve essere invece di tipo newtoniano. Nel capitolo successivo vedremo un'altra teoria del fenomeno fondata sulla ipotesi dei quanti. Ma senza allontanarsi dai concetti della meccanica classica si può ancora dar ragione dell'effetto ZEEMAN pur considerando la forza centrale come una forza elettrica (1).

Supponiamo che un elettrone ruoti intorno al nucleo come un pianeta ruota intorno al sole, e la forza centripeta sia inversamente proporzionale al quadrato delle distanze come è la forza di COULOMB. Le equazioni del moto, in questo caso, espresse in cooordinate polari, sono, come è noto

$$225) \qquad \begin{aligned} &\frac{d^2 r}{dt^2} - r\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)^2 = -\frac{\mu}{r^2} \\ &\frac{1}{r}\frac{d}{dt}\left\{ r^2 \frac{d\vartheta}{dt} \right\} = o \end{aligned} .$$

La seconda di queste equazioni dà subito che la grandezza chiusa in parentesi è una costante rispetto al tempo, ed è quella che si suol chiamare la costante delle aree. Se chiamiamo con h questa costante possiamo sostituirla nella prima equazione che diventa

$$226) \qquad \frac{d^2 r}{dt^2} - \frac{h}{r^3} = -\frac{\mu}{r^2} .$$

Supponiamo ora che esista una forza perturbatrice del moto elittico, ossia una forza di intensità piccola rispetto

(1) V. G. GIANFRANCESCHI. *Sulle perturbazioni di un'orbita elettronica c L'effetto Stark e l'effetto Zeeman.* Atti della P. Acc. dei N. Lincei. Anno LXXVI. Sessione IV. Marzo 1923.

a quella che ha per coefficiente la μ, e la indicheremo con X e la supporremo giacente nel piano dell'orbita e nella direzione che corrisponde al valore $\vartheta = 0$. Allora le equazioni del moto divengono

$$
227) \quad
\begin{aligned}
&\frac{d^2 r}{dt^2} - r \left(\frac{d\vartheta}{dt} \right)^2 = - \frac{\mu}{r^2} + X \cos\vartheta \\
&\frac{1}{r} \frac{d}{dt} \left\{ r^2 \frac{d\vartheta}{dt} \right\} = - X \operatorname{sen} \vartheta
\end{aligned}
$$

Si può giungere alla soluzione di questo sistema con un procedimento adoperato dall'ARMELLINI (1) in un problema analogo. Per il caso attuale ci limitiamo a determinare la variazione che subisce la r nel caso di un'orbita circolare. Se indichiamo con r_0 il raggio dell' orbita primitiva, non perturbata, e con ϱ la variazione che subisce, potremo ad r, r^2, r^3 sostituire in prima approssimazione relativamente,

$$
r_0 + \varrho \, , \; r_0^2 \left(1 + \frac{2\varrho}{r_0} \right) = \frac{r_0^2}{1 - \frac{2\varrho}{r}} \, , \; r_0^3 \left(1 + \frac{2\varrho}{r_0} \right) = \frac{r_0^2}{1 - \frac{3\varrho}{r}}
$$

in cui sono trascurate le potenze di ϱ superiori alla 1^a. Sostituendo questi valori nella 226), e tenendo conto che vale ancora per r_0, si ricava una equazione differenziale in ϱ, e tenendo conto che nel moto elastico considerato risulta

$$
h = \omega r_0 \, , \; \mu = \omega^2 r_0^3 \, , \; h^2 = \mu r_0 (1 - e^2)
$$

in cui ω ha lo stesso significato che nelle formole di LORENTZ, in modo che $\vartheta = \omega t$, ed e è l'eccentricità, che nel caso nostro supponiamo nulla, l'equazione in ϱ diventa

$$
228) \quad \frac{d^2\varrho}{dt^2} + \omega^2 \varrho = 3 X \cos\omega t
$$

(1) G. ARMELLINI. *Sul potenziale galattico*. Memorie della Soc. Astr. I. Nuova serie vol. 1° p. 81. (1920).

L'integrale generale di questa equazione conterrebbe due costanti, ma, tenendo conto che per X = o si deve avere ϱ = o, la soluzione si riduce a

$$\varrho = \frac{3X\,t \operatorname{sen} \omega t}{2\,\omega} \tag{229}$$

Supponiamo allora che la forza perturbatrice X sia dovuta al campo magnetico H come nel caso del fenomeno ZEEMAN.

Se diciamo e la massa elettrica dell'elettrone, m la sua massa, v la sua vclocità lineare, c la velocità della luce allora l'azione del campo H si riduce ad una forza agente nel senso perpendicolare alla traiettoria, e quindi nel caso nostro secondo il raggio dell'orbita, con una intensità

$$X = \pm \frac{e}{m\,c}\,(v\,H) \tag{230}$$

in cui il segno $\pm$ si riferisce ai due sensi che può avere l'elettrone nella sua orbita.

Allora nelle equazioni 227) la forza perturbatrice $X \cos\vartheta$ deve essere sostituita con l'ultima espressione, e la $X \operatorname{sen}\vartheta$ è nulla. E applicando il procedimento generale indicato sopra si arriva per ϱ alla espressione

$$\varrho = \pm \frac{e\,v\,H}{m\,c\,\omega^2} \tag{231}$$

Introducendo questa variazione nella espressione della velocità angolare ω che nel moto elastico è data da $\omega = \sqrt{\mu/r^2}$ quando al posto di r poniamo $r_0 + p$, si ricava

$$\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{3\varrho}{2\,r_0}\right)$$

se ω_0 è la velocità dell'orbita primitiva, ossia

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{2}{3}\,\frac{e\,H}{m\,c} \tag{232}$$

che risolve il problema proposto perchè ci dice che la pre-

senza del campo H fa passare da una unica frequenza ω_0 alle tre frequenze $\omega_0 + 2e\,H/3\,mc$, $\omega_0 - 2e\,H/3\,mc$, ω_0; di cui le prime due appartengono a corpuscoli ruotanti circolarmente nel piano perpendicolarmente al campo, e la terza a corpuscoli con traiettoria parallela al campo.

Per i casi di sdoppiamenti più complicati si dovrebbe tener conto di vibrazioni elittiche, con relativo spostamento della linea degli absidi.

È poi facile verificare che introducendo invece della forza μ/r^2, che è la forza di COULOMB, una semplice forza fr di tipo elastico si ritrova il risultato di LORENTZ.

8. — **L'effetto Zeeman nello spettro solare.** – Una applicazione molto ardita dell'effetto ZEEMAN è stata fatta da HALE allo studio della fisica solare. La separazione delle linee dimostra come s'è visto l'esistenza di un campo magnetico, e dà anche il modo di misurarne l'intensità. D'altra parte il fenomeno si verifica anche nello spettro di assorbimento. Le linee nere di assorbimento, quando un corpo che le produce è situato in un campo magnetico, si scindono in due, tre o più linee dando luogo così a quello che si dice *effetto* ZEEMAN *inverso*. HALE ha studiato questo effetto inverso nello spettro di assorbimento delle macchie solari. Secondo l'ipotesi più probabile queste sarebbero vortici di gas elettrizati e quindi danno luogo ad un campo magnetico. In vicinanza di tali macchie erano già state notate da LOCKYER, dal YOUNG, dal MITCHELL, alcune singolarità nelle linee di assorbimento; il LOCKYER per es. fin dal 1866 avea notato un allargamento delle linee.

HALE pensò che si trattasse appunto del fenomeno inverso di ZEEMANN. E lo studio spettroscopico confermò l'ipotesi. Quando la macchia era verso il centro del disco solare si videro i duetti di linee polarizzate circolarmente, come appunto si prevedeva, perchè in quel caso la linea è vista nella direzione stessa del campo. Se la macchia è all'orlo solare, la polarizzazione è rettilinea. Inoltre se il vortice gassoso cambia senso di rotazione si inverte il senso di polarizzazione delle linee. Per ciò che riguarda l'intensità del campo HALE calcolò che non doveva superare di molto i 400 Gauss.

9. — **L'azione di un campo elettrico. — Effetto Stark. — La legge Lo Surdo.** — Se la luce emessa da un corpo è dovuta a vibrazioni di corpuscoli elettrizzati non soltanto un campo magnetico ma anche un campo elettrico dovrà produrre variazioni nella lunghezza d'onda, e per conseguenza separazione di linee. Questa idea era sorta da vari anni ma non si era mai riusciti ad effettuare il fenomeno. Vi riuscì per primo lo STARK verso la fine del 1913 (1).

Egli riuscì a creare un campo elettrico molto intenso di circa 50000 fino a 75000 volta per centimetro, e con questo riuscì a separare le varie componenti in molti casi.

Il LO SURDO adoperando la scarica nei tubi sottili riuscì anch'egli a stabilire una forte caduta di potenziale davanti al catodo nello spazio quasi oscuro di CROOKES. Potette così non soltanto ripetere le esperienze dello STARK ma studiare fenomeni di singolare importanza. In genere verificò che la scomposizione delle linee nel campo elettrico è più complessa che in quello magnetico.

Per le linee di una stessa serie il fenomeno elettrico, a differenza del magnetico, è diverso per le diverse linee successive, e precisamente il numero delle linee elementari che si ottengono va aumentando col numero d'ordine della linea nella propria serie. In particolare studiando le linee dell'idrogeno il LO SURDO ha riscontrato una regolarità che acquista il valore di una legge. Essa si può esprimere così: il numero delle componenti a vibrazioni normali di una riga coincide col numero d'ordine che la riga ha nella sua serie, e il numero totale delle componenti con il parametro *m* della serie di BALMER (2). Inoltre le strie osservate in direzione normale al campo appariscono polarizzate rettilinearmente, parte parallelamente al campo, e parte perpendicolarmente.

La teoria di cui si è parlato nel paragrafo 7 può applicarsi anche al fenomeno STARK-LO SURDO quando al posto della X si ponga l'azione del campo elettrico, e si giunge anche qui ad una variazione ρ del raggio dell'orbita, e quindi ad una variazione della frequenza.

(1) STARK J. Ann. d. Ph. s. 4. v. 43. p. 965, (1914).

(2) LO SURDO, Rendiconti della R. Acc. di Lincei, s. 5, vol. XXIII (1914), p. 143, 252, 326, ecc.

XI. — I Raggi X e la costituzione dei corpi.

1. — **La natura dei raggi X.** — La natura dei raggi di RÖNTGEN è restata sconosciuta per molti anni. Il RÖNTGEN (1) si accorse verso la fine del 1895 dell'esistenza di questi raggi e manifestò la sua scoperta alla società fisico-medica di Würtzburg nei primi mesi dell'anno successivo. Si osservò subito che non erano deviati nè da un campo magnetico nè da un campo elettrico, ciò faceva escludere che fossero dovuti a proiezioni di corpuscoli elettrizzati come i raggi catodici. D'altra parte però non manifestavano nè fenomeni di riflessione nè di rifrazione, soltanto avevano uno straordinario *potere di penetrazione*, e propagazione rettilinea. Si trovò poi che cadendo sopra un corpo erano capaci di provocare altri raggi analoghi, che furono detti *raggi secondari*.

Il RÖNTGEN propose di considerare i raggi X — così egli li chiamò — come vibrazioni longitudinali dell'etere, lo STOKES come pulsazioni molto smorzate, e su questa idea J. J. THOMSON ne costruì una prima forma di teoria. Si riconobbe però fin da allora che la lunghezza d'onda di quelle vibrazioni doveva in ogni caso essere molto piccola, in modo che le molecole di un corpo non agissero che come ostacoli isolati e quindi i raggi potessero penetrare facilmente anche nei solidi.

Più tardi STOKES e WIECHERT dissero che i raggi X doveano mostrare una polarizzazione in modo tale che il vettore elettrico, conforme alla teoria elettromagnetica, vibrasse

(1) RÖNTGEN, Sitzungsb. d. Würtzb. phys. med. Ges. dec. 1895, marzo 1896.

nel piano determinato dalla direzione di propagazione e da quella dei raggi catodici che li provocano.

Il BARKLA verificò questa polarizzazione nel 1905. Trovò però che non si trattava di una polarizzazione completa, e che esistono sempre due tipi di raggi, gli uni polarizzati, e gli altri no. Questi ultimi sarebbero emessi dai corpi colpiti dai raggi X. Nel 1908 BARKLA e SADLER trovarono che ogni elemento chimico può emettere due speci di raggi caratteristici.

2. — **L'esperienza del Laue.** — Ma per avere un'idea chiara sulla natura dei raggi X importava riprodurre fenomeni analoghi a quelli dei raggi luminosi. La difficoltà stava nel trovare sostanze che non si lasciassero attraversare dai raggi. Nell'ipotesi che fossero raggi analoghi a quelli luminosi bisognava ammettere che la loro lunghezza d'onda non superasse di molto le grandezze dell'ordine di 10^{-8}, ossia dell'ordine delle dimensioni delle molecole, altrimenti non si sarebbe potuto spiegare lo straordinario potere di penetrazione. Un'idea molto geniale e singolarmente feconda ebbe allora il LAUE.

È noto che i reticoli provocano i bei fenomeni di diffrazione quando la larghezza delle strie trasparenti è dell'ordine della lunghezza d'onda dei raggi luminosi. Costruire reticoli corrispondenti per i raggi X sarebbe impossibile, perchè si dovrebbero disegnare dieci o cento milioni di strie in un millimetro. Ma noi abbiamo dalla natura stessa reticoli di questo tipo, e sono i cristalli. Questi non presentano linee continue ma molecole allineate, e per l'effetto voluto la cosa è identica. La distanza fra le molecole distribuite regolarmente in un cristallo deve essere dell'ordine di grandezza delle molecole o di un piccolo multiplo di quella, e quindi, nell'ipotesi, devono potersi adoperare cristalli per lo studio della diffrazione dei raggi X. Il LAUE comunicò la sua idea ai due fisici W. FRIEDRICH e P. KNIPPING che la tradussero in una ricerca sperimentale (1). L'esperienza era così disposta.

(1) W. FRIEDRICH, P. KNIPPING e M. LAUE, *Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen* ecc. Sitzungsber. d. k. Bayer. Akad. d. Wiss. 1912, p. 303 e p. 363.

Si faceva penetrare un fascio sottile di raggi X per una piccola finestra in una camera di piombo. Nell'interno di questa e perpendicolarmente al cammino dei raggi veniva disposta una lamina di cristallo, e precisamente una lamina di blenda dello spessore di mezzo millimetro, tagliata perpendicolarmente alla faccia del cubo (100). Al di là della lamina erano disposte varie lastre fotografiche, due, a diversa distanza, parallelamente alla lamina, ed altre orientate in vario modo, per raccogliere le impressioni luminose che potessero formarsi nei vari azimut. Le lastre parallele al cristallo rivelarono la formazione dell'immagine centrale dovuta alla trasparenza diretta, e una serie d'immagini laterali disposte a varie distanze intorno a quella centrale, conforme alla simmetria quaternaria dell'asse, e d'intensità decrescente. Le due lastre erano del tutto simili rispetto alla distribuzione delle immagini, variava soltanto la distanza di queste, come richiedeva la varia distanza che le lastre avevano dalla lamina; la dimensione delle singole immagini era la stessa per tutte, ciò che provava il parallelismo dei raggi inviati sulla lastra. L'esperienza così confermava pienamente le previsioni. Se si ripeteva con una lamina tagliata normalmente ad un asse di simmetria ternaria la distribuzione delle immagini presentava la simmetria di questo grado.

Il LAUE costruì anche una immagine teorica del fenomeno, che riproduceva quasi esattamente la figura di quella sperimentale. La teoria era fondata sull'ipotesi che i singoli atomi della sostanza cristallina divenissero centri di diffrazione, e allora assegnando una probabile distribuzione di atomi che si accordasse con le qualità fisiche della sostanza, si veniva a determinare le direzioni proprie di interferenza.

L'esperienza del LAUE è stato il punto di partenza di numerose ricerche che sono state feconde di risultati importantissimi.

3. — **Il fenomeno per riflessione e la teoria del Bragg.**(1). — Negli studi successivi però piuttosto che alle immagini ottenute per diffrazione di trasparenza si ri-

(1) Confronta W. H. BRAGG e W. L. BRAGG. *X Rays and Crystal Structure*. G. Bell aud Sons. London.

corse a quelle per riflessione. Il fenomeno di riflessione dei cristalli rispetto ai raggi X fu studiato da W. L. BRAGG che ne dava una teoria estremamente semplice. Consideriamo il cristallo come formato da tanti strati sovrapposti, parallelamente alle faccie esterne del cristallo. In ciascun piano sono disposte le molecole. Per semplicità si può pensare a un cristallo di una sostanza monoatomica. Ciascuno di questi piani può allora dar luogo ad una riflessione. Noi sappiamo che cosa avviene quando un raggio di luce è riflesso da una lamina sottile le cui due faccie parallele siano a piccolissima distanza. È il fenomeno che dà luogo alle belle colorazioni delle bolle di sapone, o di un velo d'olio sull'acqua, o di casi simili. Qui però il fenomeno è diverso.

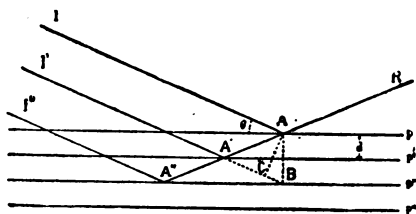



Fig. 10

Nel cristallo abbiamo non due faccie soltanto ma più faccie riflettenti, non abbiamo poi il tratto di cammino interno alla lamina deviato per rifrazione, perchè la distanza fra i piani rflettenti è vuota di materia cristallina. Siano p, p', p'', i vari piani riflettenti a distanza costante d; IA, I′ A′, I″ A″, vari raggi incidenti.

Supponiamo che il raggio IA cadendo sul piano p con un angolo ϑ, venga riflesso sopra AR. Gli altri raggi I′ A′, I″ A″... che consideriamo siano quelli che incontrando i successivi piani danno raggi riflessi coincidenti con AR, e precisamente il secondo raggio I′A′ venga riflesso in A′ dal piano p' e così via. Allora se per A conduciamo la AB normale ai piani e prolunghiamo il cammino del raggio I′A fino in B in triangolo AA′B risulta isoscele per l'uguaglianza degli angoli A′AB e A′BA, e quindi il punto B cadrà sul piano p'', Abbassiamo da A la perpendicolare AC al cammino dei raggi incidenti; il segmento CB che viene così determinato rappresenta il ritardo di cammino che il raggio riflesso A′R ha per rispetto al primo raggio riflesso AR. Se questa differenza di cammino è uguale ad una lunghezza d'onda, o ad un multiplo di questa, le intensità

dei raggi riflessi si sommeranno. E così si sommeranno le intensità di tutti gli altri raggi riflessi A″ R... Se invece quella differenza di cammino non è un numero intiero di lunghezza d'onda, allora le singole riflessioni avendo ciascuna una intensità piccolissima, il fenomeno è praticamente nullo. La riflessione dunque avverrà quando l'angolo ϑ è tale che il segmento CB risulti uguale a λ, o ad un suo multiplo. D'altra parte il segmento CB è uguale al prodotto di AB per **sen** ϑ, e AB è uguale a $2d$; avremo dunque per i diversi valori che può prendere ϑ le eguaglianze

$$\lambda = 2\,d\,\mathrm{sen}\vartheta_1$$
$$2\,\lambda = 2\,d\,\mathrm{sen}\vartheta_2 \text{ ecc.}$$

e in generale

$$n\,\lambda = 2\,d\,\mathrm{sen}\vartheta_n \tag{233}$$

corrispondenti a riflessioni di 1° ordine, di 2° ordine ecc., di n_{mo} ordine.

Queste formole mettono in relazione gli angoli ϑ con la lunghezza d'onda della vibrazione adoperata e con la distanza fra i piani riflettenti. Gli angoli ϑ si possono misurare, resta quindi una relazione tra λ e d. Se si adoperano vibrazioni di lunghezza d'onda conosciuta si potrà con fenomeni di riflessione studiare la distribuzione dei piani riflettenti di un cristallo, se invece è conosciuta la d si potrà dedurre il valore di λ.

4. — **Spettrometro a raggi X.** — L'esperienze consistono dunque essenzialmente nel misurare gli angoli ϑ sotto i quali si verificano le riflessioni di vario ordine.

Il dispositivo ha ricevuto il nome di *Spettrometro a raggi X*. Ne esistono già vari modelli fondati sul modo diverso con cui si possono studiare i raggi X. Si può tener conto della proprietà che essi hanno di ionizzare un gas che attraversano, oppure di impressionare una lastra sensibile, o di provocare la fluorescenza di alcune sostanze.

Uno spettrometro a raggi X, fig. 11 è costituito di tre parti essenziali: il tubo generatore di raggi F, il cristallo riflettente C, la camera esploratrice E,

e queste corrispondono arlle tre parti di uno spettrometro ordinario: la sorgente di luce e il collimatore, il prisma, il cannocchiale.

Due almeno di queste parti devono poter ruotare. Generalmente si tiene fissa la sorgente dei raggi, si fa ruotare il cristallo sopra un cerchio graduato, perchè, presenti la faccia riflettente ai raggi incidenti sotto angoli diversi, e si fa ruotare la camera esploratrice sullo stesso asse intorno a cui ruota il cristallo, e di un angolo doppio di quello, per cogliere i raggi riflessi. Si possono immaginare vari modi per semplificare questi movimenti.

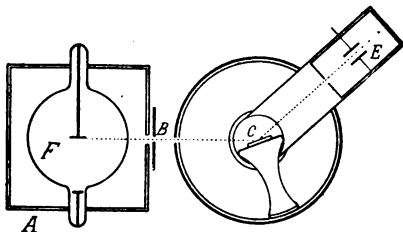
Fig. 11

La sorgente di raggi X è in generale un tubo *focus* ordinario. Suole essere chiuso in una camera di piombo A, in modo che non escano raggi se non per una piccola fenestra B, praticata in una delle pareti; e convenientemente diaframmata, perchè il piccolo fascio uscente sia al possibile costituito da raggi paralleli. Per questo stesso fine si suole scegliere una direzione di raggi quasi radente alla superficie dell'anticatodo.

La camera esploratrice è anch'essa difesa da pareti di protezione ed ha una fenestra laterale, per cui si fanno entrare i raggi. Se si tien conto del potere ionizzante allora la camera conterrà un piccolo condensatore costituito da due lamine conduttrici parallele. In questo caso le due armature si distribuiscono parallelamente al cammino dei raggi perchè questi possano ionizzare tutto il gas contenuto fra esse. Il gas più generalmente usato è l'elio.

Se invece si adopera una lastra fotografica, questa viene disposta nella camera perpendicolarmente al cammino dei raggi.

Quando si adoperano raggi X di piccola intensità bisogna tutto chiudere in una camera in cui si possa fare il vuoto perchè altrimenti i raggi verrebbero completamente assorbiti da pochi centimetri d'aria.

Il cristallo riflettente che funziona da reticolo è pieno in

generale. Ma si può anche adoperare una lamina cristallina piegata a cilindro e allora, se il fascetto de' raggi incidenti è sufficientemente largo, si può avere sopra una lastra fotografati contemporaneamente gli spettri dovuti ad angoli diversi di riflessione. Si ha così una immagine analoga a quella d'uno spettro luminoso continuo con strie caratteristiche. Questa disposizione è quella che è stata adoperata dal De Broglie e Lindemann [1].

Naturalmente la distribuzione e il metodo di sperimentare varia con lo scopo speciale che si propone lo sperimentatore.

5. — **Varie specie di raggi X.** — Negli usi pratici in cui sono entrati i raggi X si sogliono distinguere ordinariamente i raggi *duri* dai raggi *molli* o *dolci*. Sogliamo dire che un tubo focus è *duro* quando emette raggi molto penetranti, e ciò si verifica se il vuoto nel tubo è molto spinto. Un tubo ordinario suol divenire duro con l'uso, perchè il gas che vi era presente viene a poco a poco proiettato e fissato sulle pareti. In un tubo in cui il vuoto è molto spinto gli elettroni che costituiscono i raggi catodici hanno una grande velocità e provocano raggi X di alta frequenza, di piccola lunghezza d'onda e quindi molto penetranti. La durezza dei raggi varia dunque con la *frequenza,* ossia col numero delle vibrazioni elettromagnetiche che si compiono in un secondo, e perciò inversamente alla lungezza d'onda della vibrazione stessa.

Per molto tempo l'unico modo in cui si poteva studiare la natura dei raggi X era quello di misurare il loro potere penetrante.

Il Barkla nelle sue ricerche sulla polarizzazione dei raggi si accorse presto che la polarizzazione non era completa, e che quando un fascio di raggi ha colpito già una sostanza esso comprende due tipi di radiazione, una polarizzata e l'altra no. Questa parte di raggi non polarizzati erano emessi dallo stesso corpo che veniva colpito dai raggi primitivi. Inoltre questi raggi secondari variavano da un corpo all'altro. Erano dunque raggi *caratteristici* che venivano detti

(1) De Broglie e Lindemann, C. R. vol. 118, p. 944 (1914).

raggi fluorescenti, emessi dalla sostanza. Questi raggi, come osservò il KAYE, potevano essere emessi anche direttamente facendo funzionare da anticatodo il corpo stesso di cui si vuole studiare l'emissione.

I risultati degli studi del BARKLA (1) si possono riassumere così:

Ogni elemento emette raggi caratteristici, ossia di un determinato potere penetrante. Col crescere del peso atomico cresce anche il potere penetrante dei raggi caratteristici. Alcuni elementi emettono due serie distinte di raggi con potere penetrante molto diverso. Il BARKLA distinse questi due tipi col nome di *serie K* e *serie L*. Per quegli elementi che emettono raggi delle due specie i raggi della prima serie hanno un potere penetrante circa 300 volte maggiore di quelli della seconda, ma gli elementi leggeri emettono solo raggi della serie *K*, quelli pesanti solo raggi della serie *L*.

Per ciò che riguarda la possibilità che un fascio primario di raggi ecciti dei raggi secondari incontrando un altro corpo, il BARKLA verificò che i raggi eccitanti devono essere sempre più *duri* di quelli eccitati. Quindi raggi caratteristici di un elemento di peso atomico elevato possono eccitare raggi d'un elemento più leggero, perchè questo emette raggi più molli, non di un elemento a peso atomico più alto, perchè col crescere del peso atomico cresce la durezza dei raggi caratteristici.

Ma uno studio molto più profondo dei raggi X caratteristici degli elementi si è potuto fare solo da quando si è trovato il modo di determinare la lunghezza d'onda.

6. — **Misura della costante dei cristalli.** — La teoria del BRAGG per la riflessione dei raggi X sopra un cristallo ci permette di determinare la lunghezza d'onda dei raggi quando si conosca la distanza *d* dei piani riflettenti. Importa dunque di conoscere questa costante caratteri-

(1) C. G. BARKLA. Phil. Mag. VII, p. 543, (1904) e poi passim in Phil. Mag.

stica almeno per un cristallo determinato, perchè allora si potrà misurare le lunghezze d'onda di raggi caratteristici di quegli elementi che si vuole, come viceversa, conosciute queste nel loro valore, si può conoscere la d per qualunque altro cristallo.

Ecco come si può determinare d.

Sia una sostanza chimica il cui peso molecolare sia M. Questo valore suole essere riferito all'atomo dell'idrogeno. Così per esempio se si tratta del salgemma il suo peso molecolare è $23+35,5=58,5$ prendendo come 1 il peso di un atomo d'idrogeno. Se vogliamo il peso molecolare espresso in grammi dovremo moltiplicare per il peso m di un grammo di idrogeno. Questo, come è noto, è $m=1,64\times 10^{24}$ gr. In generale dunque il prodotto Mm rappresenta il peso in grammi di una molecola della sostanza. D'altra parte se indichiamo con ϱ la densità della sostanza questa rappresenta il peso dell'unità di volume. Quindi il rapporto tra una determinata massa della sostanza e la sua densità, espressi entrambi in grammi, darà il volume di quella massa. In particolare il peso della molecola, diviso per la densità, darà il volume della molecola, intendendo con ciò non lo spazio realmente occupato da una molecola ma la parte di volume ad essa riservato. Se chiamiamo con v questo volume dovremo dunque porre

$$\text{234)} \qquad \frac{Mm}{\varrho} = v \ .$$

D'altra parte se la sostanza la immaginiamo distribuita in cubi elementari, e chiamiamo con a lo spigolo di un cubetto, avremo

$$\text{235)} \qquad \frac{Mm}{\varrho} = v = a^3 \ .$$

Per le sostanze che cristallizzano in cubi è ovvio assegnare la forma cubica anche ai volumi elementari. E allora se assegniamo ad ogni molecola un volume elementare, per es. immaginandola posta al centro di ciascun cubetto, la lunghezza dello spigolo a di questo, od anche la distanza fra due

molecole consecutive, presa nella direzione degli assi ortogonali di simmetria, è appunto data, secondo l'ultima formola, da

$$a = \sqrt[3]{\frac{Mm}{\varrho}} \quad . \tag{236}$$

In queste ipotesi la grandezza a rappresenta la distanza tra i piani successivi di sfaldatura del cristallo, perpendicolarmente ai tre assi ortogonali, ossia tra quelle faccie che in cristallografia sogliamo indicare col simbolo (100). Questa distanza potremo indicarla con d_{100}. Nel caso presente sarà dunque

$$d_{100} = a \quad . \tag{237}$$

Se invece di supporre ogni molecola nel centro del cubetto se ne suppongono otto distribuite agli otto vertici, la distribuzione sarebbe del tutto identica, soltanto sarebbero spostati di $a/2$ tutti gli spigoli, ma questi non hanno nessuna realtà fisica, non si altera neppure il numero di molecole distribuite in un determinato volume, perchè a ciascuna di quelle molecole partecipano otto cubetti, e quindi in realtà se ne ha sempre una per ciascun cubo.

Se la distribuzione è come si è supposta, ossia di una molecola per cubetto, possiamo determinare la distanza costante che deve aversi tra i piani che sono paralleli ad uno solo dei tre assi, e incontrano gli altri due ad egual distanza, ossia tra le faccie che sogliamo indicare col simbolo (110). Questa distanza sarà evidentemente eguale alla metà della diagonale di una faccia dei cubetti di prima, perchè per andare da uno spigolo a quello opposto diagonalmente si incontra a metà un altro piano su cui sono distribuite le molecole. Ora la diagonale è data da $a\sqrt{2}$, quindi avremo

$$d_{110} = \frac{1}{2}\, a\sqrt{2} = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad . \tag{238}$$

Finalmente per le faccie dell'ottaedro regolare che incontrano

i tre assi ad egual distanza, e quindi hanno il simbolo (111), si vede facilmente che si avrà

$$239)\qquad d_{111} = \frac{1}{3}\, a \sqrt{3} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad .$$

perchè nell'andare da un vertice a quello opposto diagonalmente nel cubo si incontrano altri due piani che contengono molecole.

Sicchè, sempre nell'ipotesi fatta, possiamo stabilire così i rapporti tra le distanze dei piani paralleli alle tre faccie di sfaldatura dei cristalli (100), (110), (111):

$$240)\qquad d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} \quad .$$

Torniamo allora allo studio dei cristalli, limitandoci per semplicità a quelli che cristallizzano in cubi. Le misure di riflessione dei raggi X ci danno i valori dell'angolo ϑ secondo la relazione

$$n\lambda = 2\, d\, \mathrm{sen}\vartheta \quad .$$

Se ci limitiamo agli spettri di 1° ordine ossia quelli per cui $n = 1$ il valor di ϑ soddisferà alla relazione.

$$\lambda = 2\, d\, \mathrm{sen}\vartheta \quad .$$

E per le tre faccie, di cui s'è parlato, potremo stabilire tre eguaglianze

$$\lambda = 2\, d_{100}\, \mathrm{sen}\vartheta_1$$
$$\lambda = 4\, d_{110}\, \mathrm{sen}\vartheta_2$$
$$\lambda = 2\, d_{111}\, \mathrm{sen}\vartheta_3,$$

supponendo di adoperare sempre la stessa qualità di raggi, per cui λ resti costante. Queste relazioni richiedono che sia

$$241)\qquad \mathrm{sen}\,\vartheta_1 : \mathrm{sen}\,\vartheta_2 : \mathrm{sen}\,\vartheta_3 = \frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}}$$

Sicchè nell'ipotesi fatta si dovrà avere per la 215) la relazione seguente

242) $$\operatorname{sen}\vartheta_1 : \operatorname{sen}\vartheta_2 : \operatorname{sen}\vartheta_3 = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

Le esperienze del BRAGG hanno verificato questa ultima eguaglianza per il caso di un cristallo di silvina (KCl). Gli angoli ϑ_1, ϑ_2, ϑ_3 sono per KCl rispettivamente 5°.22, 7°.30, 9°.05, i cui seni stanno precisamente nel rapporto assegnato. Dunque potremo affermare che la distribuzione per questo cloruro di potassio è quella assegnata, ossia di un *nucleo* per ciascun vertice di un cubo elementare. Però non si può dire ancora se questo nucleo è una molecola. Per asserire questo bisognerebbe provare che il valore assoluto di d_{100} coincide con il valore di a dato dalla formola 230).

Ma i risultati di altre esperienze possono chiarire il problema.

Se si studia la riflessione delle solite tre faccie di sfaldatura nel salgemma si trova che i valori degli angoli di riflessione ϑ_1, ϑ_2, ϑ_3, non corrispondono all'espressione 242), ma piuttosto si ha

243) $$\operatorname{sen}\vartheta_1 : \operatorname{sen}\vartheta_2 : \operatorname{sen}\vartheta_3 = 1 : \sqrt{2} : \frac{1}{2}\sqrt{3}$$

Questo risultato non si può conciliare con una distribuzione cubica di centri di riflessione uniformi, e non si spiega se non ammettendo che i centri di riflessione siano di due specie diverse; allora soltanto l'alternarsi di tali centri potrà condurre ad una distribuzione che dia ragione dei fatti.

E poichè le molecole di una stessa sostanza non possono non essere eguali fra loro, ne segue che non le molecole, ma gli atomi sono centri di riflessione.

Nell'ipotesi di due specie diverse di centri riflettenti la distribuzione cubica più semplice e più regolare è quella per cui su ciascuna linea del reticolato cubico siano distribuiti alternativamente i punti delle due specie e l'alternazione sia conservata in tutte tre le direzioni. Allora il cubo unitario

completo conterrà i punti di una specie distribuiti sugli otto vertici e sui centri di ciascuna faccia; quelli dell'altra specie sopra i punti di mezzo di ciascuno spigolo e nel centro del cubo. La distribuzione è rappresentata nella figura annessa in cui i punti riflettenti delle due specie sono distinti con cerchietti neri e bianchi.

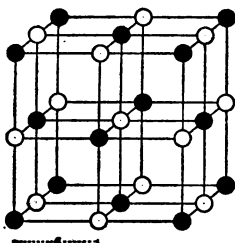



Fig. 12. *Distribuzione degli atomi negli alogenuri.*

In una distribuzione di questo genere si verificano le seguenti condizioni:

1. i punti bianchi e neri sono distribuiti uniformemente e in egual numero;

2. se tutti i punti fossero eguali si avrebbe una *distribuzione cubica semplice* come è stata considerata sopra;

3. le distanze tra i piani di sfaldatura sono tali che si ha:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} \quad ;$$

4. la natura di questi piani è così. Le faccie (100) e (110) sono tutte eguali fra loro e su ciascuna sono distribuiti egual numero di punti bianchi e neri; le faccie (111) sono invece alternativamente tutte di punti bianchi o tutte di punti neri; quindi la distanza che passa fra due piani eguali è il doppio di quella che passa tra due piani consecutivi;

5. le riflessioni prodotte da piani identici di simbolo (111), la cui distanza è proporzionale a $2/\sqrt{3}$ viene turbata da quella dei piani intermedi e precisamente ne viene indebolita; la conseguenza è che spariscono o almeno diminuisce di molto l'intensità degli spettri di ordine dispari. Quando i punti bianchi e quelli neri avessero la stessa efficacia nella riflessione, allora, gli spettri di ordine dispari scomparirebbero completamente e la riflessione si verificherebbe come se tutti i piani di quel simbolo fossero identici e la distanza fra

essi fosse appunto la metà di quella precedente, ossia proporzionale a $1/\sqrt{3}$.

Questo tipo di distribuzione si verifica nei *sali alcalini binari* e i punti neri possono rappresentare gli atomi dell'alogeno; i punti bianchi quelli del metallo alcalino. Studiando la silvina (KCl) e il salgemma (NaCl) si verificano le proprietà previste dalla distribuzione, ma per ciò che riguarda le faccie (111) per NaCl la riflessione di 1° ordine viene di molto affievolita, mentre per KCl quelle faccie riflettono come se fossero tutte eguali fra loro e la distanza d_{111} risulta proporzionale a $1/\sqrt{3}$, mentre per NaCl è proporzionale a $2/\sqrt{3}$.

Questo comportamento si spiega riflettendo che per la silvina gli atomi di K e di Cl hanno presso a poco la stessa massa — perchè pesano rispettivamente 39 e 35,5 — e con ciò hanno eguale efficacia nella riflessione, mentre per il salgemma i piani costituiti da atomi di Na il cui peso atomico è 23 hanno meno efficacia di quelli formati da atomi di Cl, e quindi questa riflessione che si intromette a quella principale ne diminuisce l'intensità.

Questa analisi permette di determinare nella sua vera grandezza la distanza *d* tra i piani riflettenti. Dalla figura appare chiaro che per le faccie 100 la distanza *d* è eguale allo spigolo *a* di un cubo elementare. D'altra parte ciascun cubetto contiene 4 atomi di alogeno e quattro di metallo, ma tutti questi vengono partecipati da otto cubetti adiacenti sicchè la massa elementare che compete a ciascun cubetto è di mezzo atomo di alogeno, e mezzo di metallo, ossia mezza molecola del sale. Nella formola 235) dovremo dunque introdurre un fattore 2 a denominatore del primo membro. Sarà dunque

$$\frac{Mm}{2\rho} = a^3 \quad . \tag{244}$$

Introduciamo allora in questa formula i valori corrispondenti per il salgemma ossia

$$M = 58.5 \qquad \rho = 2.19$$

e per l'atomo dell'idrogeno $m = 1,64 \times 10^{-24}$ gr. Si ricava così

$$a = 2.81 \times 10^{-8}\, cm \quad .$$

e quindi

$$d_{100} = 2.81 \times 10^{-8}\, cm \quad . \tag{245}$$

e da questo si può subito dedurre i valori di d_{110} e d_{111}.

Conosciuto il valore assoluto di d la formola

$$n\lambda = 2\, d \operatorname{sen} \vartheta$$

ci permette di determinare anche quello di λ perchè la ϑ è data dalla esperienza.

E allora ogni volta che si adoprerà raggi di lunghezza d'onda conosciuta si potrà con quest'ultima formola determinare le distanze d per qualunque faccia del cristallo.

7. — Studio dei cristalli. — La relazione

$$n\lambda = 2\, d \operatorname{sen} \vartheta$$

che passa fra la lunghezza d'onda di un fascetto di raggi X determinato, la distanza d fra i piani riflettenti, e l'angolo ϑ di riflessione — angolo che fa il raggio con il piano — permette due campi di studio ben distinti e vastissimi. Adoperando raggi di lunghezza d'onda conosciuta si può studiare la distribuzione e la natura dei piani riflettenti in un cristallo qualunque, e così ricercare la natura delle sostanze cristallizzate; d'altra parte, servendosi della riflessione sopra un cristallo conosciuto, si può determinare la lunghezza d'onda dei raggi emessi da diverse sostanze, specialmente dagli elementi, e così contribuire alla conoscenza della natura dei corpi con lo studio degli spettri di emissione ad alta frequenza.

Il primo compito è stato assunto specialmente dai signori Bragg padre e figlio, l'altro fu quasi esaurito dal Moseley.

I lavori dei Bragg, pubblicati quasi completamente negli atti della Società Reale di Londra, e poi nel libro citato già, versarono dapprima sullo studio del fenomeno del Laue. Questo suggerì le ricerche sui fenomeni di riflessione dei cristalli. L'importanza dei primi risultati era diminuita dal fatto che i valori di λ e di d che risultavano non erano conosciuti

che in valore relativo. Furono appunto gli studi sui sali alogenuri che permisero di determinare *d* in valore assoluto, e per mezzo di *d* conoscere la lunghezza d'onda λ. Nelle ricerche successive i BRAGG hanno adoperato raggi X di lunghezza d'onda nota e precisamente della linea più intensa del palladio la cui lunghezza d'onda è di $0{,}576 \times 10^{-8}$ cm. e di quella del rodio con lunghezza d'onda $0{,}614 \times 10^{-8}$ cm.

Misurando allo spettrometro gli angoli caratteristici di riflessione per lo spettro di 1° ordine la distanza *d* dei piani riflettenti risulta determinata in misura assoluta. Ripetendo questa misura per le varie faccie di sfaldatura di un cristallo si viene a conoscere completamente la distribuzione di tali piani. I punti materiali riflettenti devono essere disposti su di essi. Se questi punti sono tutti omogenei, come nel caso di una sostanza semplice monoatomica, con ciò soltanto viene individuata completamente la distribuzione degli atomi del cristallo.

Quando la natura della sostanza non è così semplice, allora si accumulano le complicazioni nell'assegnare la distribuzione degli atomi. L'esperienza dimostra che i vari atomi che costituiscono una molecola non sono così ravvicinati fra loro da costituire una unità molto distinta e lontana sufficientemente dalle altre per essere individuata senza difficoltà.

Bisogna dunque dapprima decidere se i valori trovati per *d* corrispondono alla distanza per piani realmente identici, sui quali saranno perciò nuclei di materia eguale, oppure fra piani soltanto successivi, sui quali possono trovarsi atomi di materia diversa.

Per sciogliere tale questione non basta soltanto studiare le riflessioni di 1° ordine, ma spingersi anche alle successive, e determinare il modo di variare delle intensità relative.

Conosciuto questo e conosciuta la natura degli atomi riflettenti si hanno in generale i dati sufficienti per individuare la distribuzione cercata. Un esempio ne abbiamo visto nel caso del salgemma. Quando i piani successivi, pur non essendo identici, contengono egual numero di atomi ed egualmente efficaci, i piani si possono ritenere identici per ciò che riguarda il fenomeno. L'intensità della riflessione prodotta da ciascun atomo risulta da tutte le esperienze proporzionale al peso atomico dell'atomo stesso.

Le condizioni che influiscono sul fenomeno sono: il numero di atomi contenuti in ciascuna molecola, il loro peso atomico, la loro posizione nella molecola. Quello che si ricerca con queste esperienze è appunto quest'ultima. Ma si capisce che col complicarsi della molecola i modi di distribuzione degli atomi si moltiplicano rapidamente, e nella maggior parte dei casi sarà ben difficile l'individuarla.

Per alcuna sostanze i BRAGG hanno potuto dare una soluzione completa del problema.

Per il diamante la distribuzione si può descrivere così: ciascun atomo di carbonio sta al centro di un tetraedro regolare, ai quatttro vertici del quale si trovano gli altri quattro atomi più vicini. Il punto centrale coincide anche col centro del cubo elementare, e i quattro vertici del tetraedro con quattro dei vertici del cubo presi alternativamente. La distanza tra due atomi vicini è di $1,53 \times 10^{-8}$ cm.

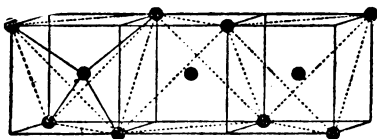



Fig. 13. *La distribuzione degli atomi di carbonio nel diamante.*

Gli alogenuri alcalini abbiamo visto che sono così distribuiti: ciascun atomo dei due elementi si trova agli 8 vertici di un cubo unitario e ai centri delle 6 faccie.

La pirite di ferro FeS_2 ha gli atomi di Fe disposti come gli atomi laterali del diamante e quelli di S sulla diagonale dei cubi elementari, non però nel centro ma spostati verso uno degli atomi di Fe.

Dagli studi dei BRAGG risulta dunque:

a) nelle sostanze cristalline sono centri di riflessione i singoli atomi anche se si tratta di sostanze composte;

b) i singoli atomi sono lontani gli uni dagli altri, e lontane fra loro sono anche le molecole; ciò si deduce dal fatto che, molti piani successivi intervengono nel fenomeno di riflessione;

c) la riflessione di ciascun atomo varia con

le sue dimensioni, e precisamente cresce col peso dell'atomo.

Attualmente dallo studio della disposizione degli atomi nei cristalli si cerca di dedurre le proprietà atomiche e la natura delle forze che agiscono tra essi.

8. — **La natura cristallina delle polveri.** — I metodi di LAUE e dei BRAGG si applicano direttamente ai cristalli, e richiedono che si possa disporre di un cristallo di un milligrammo almeno di peso, e non deformato. Ma sono stati fortunatamente studiati con profitto altri metodi da DEBYE e SCHERRER (1) e da HULL (2) che permettono di fare l'analisi anche delle polveri cristalline.

I metodi consistono nel mandare un fascetto monocromatico di raggi X attraverso una massa di sostanza cristallina polverizzata. Evidentemente non si otterranno così delle strie in una determinata direzione, ma immagini distribuite invece in tutte le direzioni possibili, in modo da formare degli aloni concentrici intorno al punto che sarebbe l'intersezione del raggio primitivo con la lastra su cui si prendono le immagini. I successivi aloni corrispondono naturalmente a raggi di diffrazione facenti angoli sempre più grandi con la direzione del raggio primitivo. Questi angoli sono quelli che corrispondono all'angolo ϑ delle misure fatte sui cristalli, e quindi conducono ai risultati che si vogliono.

Si è potuto in questo modo determinare le grandezze caratteristiche di tante sostanze che non sarebbe stato possibile studiare altrimenti, e si è riconosciuta anche la natura cristallina di molte sostanze che si credevano amorfe.

9. — **Gli spettri ad alta frequenza.** — Le esperienze del BARKLA avevano già dimostrato che elementi diversi emettono raggi X diversi. La diversa natura dei raggi veniva allora riscontrata solo nella diversità del loro potere penetrante. Ma dacchè si ha il modo di misurare la lunghezza d'onda di un fascio omogeneo di raggi X si possono studiare i raggi caratteristici dei vari elementi come si fa per

(1) P. DEBYE, e P. SCHERRER. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen dec. 1915 e Phys. Zeit. 17. p. 277. (1916).

(2) A. W. HULL. Phys. R. 10. p. 661. (1917).

i raggi luminosi. E l'insieme di linee caratteristiche di ciascun elemento costituisce ciò che si suol chamare il suo *spettro ad alta frequenza,* appunto perchè questa speciale energia raggiante emessa dall'elemento ha una lunghezza d'onda piccolissima e quindi un numero di vibrazioni molto grande.

Il MOSELEY (1) ha potuto esaminare un gran numero di elementi. Egli si serviva di uno spettrometro a raggi X del tipo di quelli descritti. L'anticatodo del tubo emettente è costituito dall'elemento che si vuole studiare. Adoperava perciò un dispositivo che permetteva di portare successivamente sul cammino dei raggi catodici il corpo da studiarsi. Il cristallo che funzionava da reticolo era di ferrocianuro di potassio, per il quale era stata preventivamente misurata la costante *d* che risultava eguale a $8{,}454 \times 10^{-8}$ cm. La camera esploratrice conteneva una lastra fotografica sulla quale si ricevevano le impressioni dei fasci riflessi. Trattandosi di raggi che facilmente vengono assorbiti dall'aria tutto il processo doveva farsi nel vuoto.

La durata dell'esposizione variava secondo la sostanza, per evitarne il riscaldamento e la volatilizzazione. Per alcune sostanze era soltanto di qualche minuto, per altre una mezz'ora e anche più.

Ogni linea caratteristica veniva misurata nei suoi due primi ordini, e gli angoli corrispondenti erano determinati con molta accuratezza fino al decimo ed anche al mezzo decimo di grado. Il fascetto di raggi adoperato era molto bene diaframmato per evitare tutte le radiazioni estranee ed avere una sottile stria di raggi incidenti.

Il MOSELEY ha potuto esaminare più di quaranta elementi dall'*alluminio* all'*oro*, che hanno i pesi atomici estremi fra i corpi da lui studiati.

I risultati ottenuti si possono riassumere così:

a) Ogni elemento emette ordinariamente due righe, distinte con le lettere α e β. Per alcuni elementi ne esiste anche una terza γ, e qualche volta si hanno anche altre righe meno importanti. La più intensa è la riga α, ed è quella che corrisponde ad una lunghezza d'onda maggiore.

(1) H. G. I. MOSELEY, *The High-Frequency spectra of the Elements,* Ph. M. vol. 26, p. 1024 (1913) e Ph. M. vol. 27, p. 703 (1914).

b) Gli elementi a peso atomico piccolo dànno righe appartenenti alla serie K di Barkla, quelli più pesanti righe della serie L.

c) Se si distribuiscono gli elementi secondo le lunghezze d'onda decrescenti o secondo la frequenza crescente si trova che questa distribuzione coincide con quella dei pesi atomici crescenti. Così per la serie K la lunghezza d'onda per la riga α dell'*alluminio* è di $8{,}364 \times 10^{-8}$ cm. Questo valore va decrescendo rapidamente fino a divenire $1{,}445 \times 10^{-8}$ cm. per la riga α dello *zinco*. Per la serie L la lunghezza d'onda maggiore è quella della riga α dello *zirconio* che è $6{,}091 \times 10^{-8}$ cm. La più piccola è quella relativa all'*oro*, la cui lunghezza d'onda è di $1{,}287 \times 10^{-8}$ cm.

Esistono però alcune discontinuità che persuadono della mancanza di qualche elemento non conosciuto. Alcuni di questi vuoti sono attualmente riempiti.

d) Se si attribuisce a ciascun elemento un numero intero N, che sia il numero d'ordine che ha l'elemento nella serie dei pesi atomici crescenti, questo numero caratterizza l'elemento per ciò che riguarda i raggi X che esso emette. Si può così costruire una tabella degli elementi distribuiti secondo questo numero atomico.

Esistono tre casi nei quali il *numero atomico* non coincide col numero d'ordine degli elementi : l'*argon* viene anteposto al *potassio* benchè il peso atomico del primo sia 39,9 e quello del secondo 39,1; il *cobalto* con peso atomico 58,94 anteposto al *nikel* con peso atomico 58,69; e il *jodio* 126,92 posposto al *tellurio* 127,5. Queste trasposizioni però sono suggerite anche dalle proprietà chimiche di tali elementi.

g) Finalmente il numero atomico N è legato alla frequenza ν dei raggi X caratteristici da una relazione molto semplice

$$\nu = A\,(N - b)^2 \quad , \tag{246}$$

dove A e b sono costanti e b prende il valore 1 per le righe della serie K, e il valore 7,4 per la serie L.

L'importanza di questi risultati apparisce chiaramente. Si può notare che secondo l'opinione ormai comune il numero N può essere assunto come il numero di unità elettriche positive contenute negli atomi. Sappiamo che l'atomo dell'elio contiene due di tali unità positive, perchè una particella α delle sostanze radiattive ha una carica elettrica che in valore assoluto è doppia della carica di un elettrone. Sicchè ogni volta che si passa da un atomo ad un altro con espulsione di una particella α, il numero atomico verrebbe diminuito di 2 unità. L'espulsione di una particella β farebbe dunque accrescere di una unità il numero atomico.

Il RUTHERFORD [1] tenendo conto dei risultati del MOSELEY e delle conseguenze accennate trovò che il numero atomico del *piombo* che è eguale ad 82 doveva coincidere con quello del *radio B*. Se così era doveva anche verificarsi l'identicità degli spettri ad alta frequenza. Per lo spettro del *radio B* bastava esaminare i raggi γ da esso emessi spontaneamente, perchè poteva ritenersi coincidere con quelli che avrebbe emesso se sottoposto ad una proiezione di raggi catodici. E si verificò appunto ciò che si prevedeva. La riga più intensa dello spettro caratteristico del *radio B* coincide con quella ottenuta dal *piombo* nello spettro della serie L.

Applicando per entrambi la formola 246) di MOSELEY, si ricava tanto nell'un caso che nell'altro lo stesso numero atomico 82.

Bisogna però notare che il peso atomico del *piombo* non coincide con quello del *radio B*. Dalle trasformazioni del *radio* si deduce che il *radio B* ha un peso atomico di 214, mentre quello del *piombo* è di 207. Non ostante ciò quei due elementi hanno proprietà chimiche identiche, a quanto si sa. Se ne deduce che tanto gli spettri ad alta frequenza degli elementi, come le loro proprietà chimiche, non dipendono dalla massa del loro atomo ma dal numero delle cariche elementari di elettricità positiva che contiene il loro nucleo, o se vogliamo, soltanto dal numero atomico N del MOSELEY.

Nell'ipotesi fatta che l'emissione di una particella α faccia abbassare di 2 unità il numero atomico, mentre quella

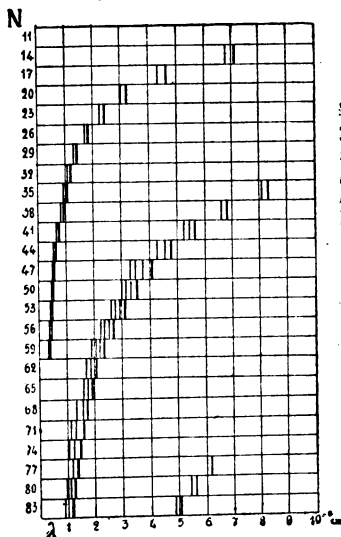
(1) RUTHERFORD, Ph. M. vol. 27, p. 854-868 (1914).

di una β lo fa inalzare di una, si può assegnare il numero atomico ai vari elementi nella scala ascendente. Così se al *radio B* compete il numero 82, al *radio A* si dovrà dare 84, all'*emanazione* 86, al *radio* 88 e così di seguito.

Gli studi del MOSELEY, sono stati fecondamente continuati.

Il SIEGBAHN (1) trovò che per gli elementi pesanti esisteva una terza serie di strie caratteristiche: la serie M. Ciascuna delle serie K, L, M, contiene più strie, anzi più gruppi di strie α, β, γ... con lunghezza d'onda decrescenti, e per ciascun gruppo la lunghezza d'onda decresce col crescere del *numero atomico*, e quindi del peso atomico. In generale vale per tutte le serie la legge di MOSELEY. —

Fig. 14

La figura 14) data dal SIEGBAHN mostra l'andamento delle strie caratteristcihe degli elementi secondo il numero atomico crescente, sulla colonna verticale a sinistra sono riportati i numeri atomici, e sulla orizzontale in basso le lunghezze d'onda in u. Å, ossia in cm. $\times 10^{-}$. La serie K contiene due strie principali α, e, β, α essendo la più intensa.

Le altre serie comprendono un numero maggiore di strie.

Attualmente secondo la proposta del SIEGBAHN (2) le lunghezze d'onda dei raggi X si misurano in unità X definite così $1 \text{ X} \times 10^{-11}$ *cm.* e la precisione raggiunta in alcune misure interessa fino alla 3^a cifra decimale delle unità X.

Nella seguente tabella sono riportati i valori delle lunghezze d'onda delle strie α nelle tre serie principali K, L, M,

(1) SIEGBAHN. Verh. d. Deutschen Phys. G. 18. p. 278. (1916).

(2) M. SIEGBAHN. *Röntgenspektroskopische Präzisionsmessungen*. Ann. d Phys. 59, p. 56. (1919).

espresse in u.X.. Nella prima colonna sono i numeri atomici, nella seconda i simboli degli elementi corrispondenti.

Lunghezze d' onda della stria α nelle serie K, L, M

		Serie K	Serie L	Serie M
11	Na	11883,6		
12	Mg	9867,75		
13	Al	8319,40		
14	Si	7109,17		
15	Ph	6141,71		
16	S	5360,67		
17	Cl	4718,70		
19	K	3733,86		
20	Ca	3351,86		
21	Sc	3025,26		
22	Ti	2742		
23	V	2498		
24	Cr	2285,17		
25	Mn	2093		
26	Fe	1932,39		
27	Co	1785,24		
28	Ni	1654,67		
29	Cu	1537,36	13309.1	
30	Zn	1433	12222,5	
31	Ga	1337,85		
32	Ge	1257	10413,6	
33	As	1170	9650,3	
34	Se	1104	8970,6	
35	Br	1035	8356,6	
37	Rb	922	7302,7	
38	Sr	871	6847,8	
39	Y	835	6434,9	
40	Zr	788	6055,9	
41	Nb	749	5711,3	
42	Mo	707,83	5394,3	
44	Ru	645	4835,67	
45	Rh	612,1	4587,78	
46	Pd	586	4358,50	
47	Ag	562	4145,64	
48	Cd	538	3947,82	
49	In	510	3763,67	
50	Sn	487	3591,93	
51	Sb	468	3431,77	
52	Te	456	3281,69	
53	J	431	3141,36	
55	Cs	398	2885,87	
56	Ba	388	2769,31	
57	La	372	2659,31	
58	Ce	355	2555,59	
59	Pr	342	2457,35	
60	Nd	330	2364,94	
62	Sm		2194,63	
63	Eu		2115,85	
64	Gd		2041,[illegible]5	
65	Tb		1971,09	
66	Ds		1904,18	9509
67	Ho		1840,57	9123
68	Er		1780	8770
70	Yb		1670	8130
71	Lu		1629	7818
73	Ta		1517,71	7237
74	W	208,60	1473,48	6973
76	Os		1388,16	6477
77	Ir		1348.34	6245
78	Pt		1310,08	6028
79	Au		1273,55	5819
80	Hg		1251	5649
81	Tl		1204,71	5449,9
82	Pb		1172,02	5275,1
83	Bi		1141,15	5107,2
84	Po		1101	
88	Ra		1010	
90	Th		953,42	4129,2
92	U		908,33	3901,4

10. — **Struttura fine.** — Il MOSELEY aveva già notato che le strie caratteristiche di emissione che egli designava con le lettere α, β,... erano in realtà strie doppie con intensità diversa. Gli studi ulteriori hanno mostrato che questa molteplicità delle strie si estende a tutti i corpi e in tutte le serie K, L, M,.. anzi va crescendo col passare da una serie all'altra. E' ciò che suol chiamarsi la *struttura fine* delle strie.

Le ricerche sperimentali in questo campo vanno di pari passo con le ricerche teoriche, queste anzi spesso precedono quelle, ma non si sono raggiunti finora risultati sicuri. Così nella teoria del SOMMERFELD la molteplicità dovrebbe crescere linearmente con l'ordine delle serie K, L, M, N, ecc., l'esperienza sembra dare una rapidità maggiore di accrescimento nel numero delle strie.

Anche sul modo di rappresentare le varie strie appartenenti alla stessa famiglia non si ha finora uniformità. In generale però si suole adoperare la stessa lettera greca con l'aggiunta di un indice, per es., α_1 α_2 α_3... e allora si intende che la prima è la stria più intensa, e in generale l'ordine decrescente di intensità coincide con quello crescente della durezza, ossia della frequenza.

Nella teoria di SOMMERFELD (1) il prodursi delle varie strie sarebbe dovuto allo spostamento della linea degli apsidi nelle orbite elittiche degli elettroni intorno al nucleo, e, a sua volta, questo spostamento sarebbe connesso con la variazione di massa dell'elettrone.

(1) A. SOMMERFELD. *Atombau und spektrallinien,* cap VIII.

XII. — La struttura degli atomi e delle molecole

1. — **L'atomo.** — Le leggi chimiche, i fenomeni chimici e i fenomeni di riflessione dei raggi X sui cristalli ci parlano dell'esistenza degli atomi: i fenomeni spettroscopici, quelli radiattivi, i fenomeni elettrici ed elettromagnetici ci dicono qualche cosa anche della struttura dell'atomo.

Da ogni specie di atomi si possono ottenere elettroni ossia corpuscoli carichi di elettricità negativa. Questi sono tutti eguali tra loro qualunque sia l'atomo da cui derivano, e sono molto piccoli rispetto alle dimensioni dell'atomo, si possono dunque ritenere come un costitutivo dell'atomo.

Ma nella maggior parte dei casi l'atomo ci si presenta come un corpo elettricamente neutro. Dunque, se ogni atomo contiene elettroni, dovrà anche contenere elettricità positiva, e in quantità eguale a quella negativa degli elettroni. Ogni atomo è capace di emettere energia elettromagnetica sotto forma di luce, in un modo ben determinato, e caratteristico per ogni specie di atomo, e le varie specie di luce che emette possono classificarsi secondo leggi, per es. quelle di BALMER e di RYDBERG, che rappresentano la serie delle linee nei relativi spettri.

Tutto questo rivela nell'atomo una struttura molto complessa. I dati sperimentali che possediamo non sono sufficenti a definire tale struttura in tutti i suoi particolari, ci permettono però di fare delle ipotesi sulle forme di atomo che si adattino abbastanza ai fatti conosciuti.

Vari modelli di atomo sono stati studiati da diversi autori.

2. — **L'atomo di Thomson.** — LORD KELVIN pensò per il primo ad un tipo di atomo formato da una sfera di elettri-

cità positiva in cui fossero distribuiti un certo numero di elettroni.

Questo modello fu studiato specialmente da J. J. THOMSON che ne esaminò tutte le proprietà, e il modello appunto per questo è conosciuto oggi sotto il suo nome (1).

Immaginiamo una sfera in cui sia distribuita elettricità positiva con densità uniforme. Questo tipo è così scelto perchè si presta facilmente allo studio matematico. In questa sfera sono distribuiti un certo numero di elettroni. Questi si respingono tra loro come corpuscoli carichi di elettricità dello stesso segno, e sono invece attirati dall'elettricità positiva secondo forze dirette verso il centro della sfera: devono trovarsi in equilibrio sotto l'effetto di queste due forze e degli urti scambievoli. Il primo problema è quello dunque di determinare le condizioni di equilibrio.

Queste condizioni saranno diverse secondo il numero di elettroni presenti.

Sia il caso di *un solo elettrone*. È il caso più semplice. L'elettrone sarà attirato dal centro della sfera e qui avrà la sua posizione di equilibrio stabile. La stabilità di questo stato è misurata dal lavoro che si dovrebbe compiere per separare l'elettrone dalla sfera. Questo lavoro secondo il THOMSON è dato da

$$Q = \frac{9}{10} \frac{e^2}{a} \tag{247}$$

dove e è al solito la carica elettrica dell'elettrone, a il raggio della sfera.

Siano invece *due elettroni*. Se essi sono situati in due punti simmetrici di un diametro, ad egual distanza dal centro e in modo che la distanza fra essi sia eguale al raggio della sfera, allora la ripulsione scambievole viene equilibrata dall'attrazione del centro e il sistema è ancora in equilibrio stabile. In questo caso il lavoro Q è dato dall'espressione

$$Q = \frac{21}{10} \frac{e^2}{a} \tag{248}$$

(1) Gli studi del THOMSON sull'atomo sono riportati estesamente in J. J. THOMSON, *The Corpuscular Theory of the Matter*, cap. 6 e 7.

Se per vari atomi resta costante il raggio a si vede che la stabilità di un atomo solo con due elettroni è più grande di quella di due atomi con un elettrone ciascuno. Infatti nel primo caso il lavoro necessario per separarli è più grande che nel secondo. Ma se l'atomo con due elettroni avesse un volume eguale alla somma di quegli altri due si otterrebbe il risultato contrario.

Per *tre elettroni* la posizione di equilibrio stabile si raggiunge quando vengono posti ai vertici di un triangolo equilatero il cui centro coincida con quello della sfera, e i cui lati siano eguali al raggio della sfera. Anche in questo caso si possono dedurre conseguenze analoghe a quelle precedenti per la stabilità dei vari sistemi.

Per *quattro elettroni* non si può ottenere equilibrio stabile con una distribuzione in un piano se essi sono in quiete. Bisogna disporli ai vertici di un tetraedro regolare il cui centro è quello della sfera e i cui spigoli sono ancora eguali al raggio di quella. Se invece i quattro elettroni sono in rapido movimento di rotazione allora possono ancora esser disposti in un piano.

Anche *cinque elettroni* possono esser disposti in un piano in condizione di equilibrio, purchè essi ruotino rapidamente intorno al centro.

Per un numero di elettroni maggiore di cinque non è più possibile una distribuzione di equilibrio in un piano, a quanto sembra.

Il problema generale di determinare la condizione di equilibrio di n corpuscoli nell'interno di una sfera non è ancora stato risolto.

Il THOMSON però ha risolto una serie di altri problemi nell'ipotesi che gli elettroni siano distribuiti in piani passanti per il centro della sfera. In questo caso se il numero di elettroni è maggiore di cinque non si ha distribuzione di equilibrio stabile se non ponendo che un certo numero di essi siano interni rispetto agli altri, ossia distribuiti in cerchi concentrici fra loro e con la sfera.

Per 6, 7, 8 elettroni distribuiti in un cerchio si richiede almeno un elettrone nel centro della sfera; per 9 se ne richiedono due, per 10 tre, e poi il numero degli elettroni interni va rapidamente crescendo. Per 100 elettroni si richiede che

siano distribuiti in 7 ordini: un cerchio con 24 elettroni, un secondo interno al primo con 21, un terzo interno ai primi due con 19, un quarto con 16, un quinto con 12, un sesto con 7 e finalmente un elettrone al centro.

Questo tipo di distribuzione è anche stato confermato con le esperienze del MAYER e del WOOD.

L'ordine di distribuzione in cerchi successivi ha un carattere costante nei rapporti tra i numeri di elettroni distribuiti in ciascun cerchio. Questa regolarità periodica serve a spiegare le corrispondenze che esistono negli atomi, tanto per ciò che riguarda la periodicità degli elementi, quanto la distribuzione in serie delle linee spettrali.

Per ciò che riguarda il numero di elettroni contenuti nell'atomo si può pensare a tre vie secondo il THOMSON, e cioè si può dedurre dal rapporto fra l'energia di un fascio di raggi X che attraversa un corpo e quella dei raggi secondari provocati, dall'assorbimento dei raggi X, e finalmente dalla dispersione della luce.

Il THOMSON giunge così a questo risultato generale che il numero di elettroni contenuto in un atomo è proporzionale al peso atomico; anzi le prime due vie conducono a porre un numero di elettroni eguale al peso atomico relativo.

La *massa dell'atomo* è di due specie: una parte è dovuta agli elettroni, ma questa è ancora molto piccola rispetto alla massa totale, e l'altra deve essere connessa con un'elettricità positiva.

Secondo il THOMSON la massa degli elettroni è tutta di origine elettromagnetica, non si può però ammettere che tutta la massa dell'atomo abbia la stessa origine, una parte di essa deve avere una origine meccanica. Questa sarebbe la massa dell'etere trasportata dal corpuscolo. Il moto di questo si può paragonare a quello di un vortice che si trasporti in seno ad un liquido: l'anello vorticoso può essere molto sottile eppure trasportare una massa molto grande di fluido. Il vortice non si chiuderebbe su se stesso ma terminerebbe a due unità elettriche di segno opposto. La massa di etere trasportata dall'elettricità positiva è molto più grande di quella connessa con la negativa.

8. — L'atomo di Rutherford. — Il modello studiato dal THOMSON non sembra spieghi sufficientemente i fenomeni che si verificano quando i raggi α di una sostanza radiattiva attraversano un gas. Le particelle α penetrano facilmente negli atomi, ne liberano uno o più elettroni, e talvolta attraversano gli atomi seguitando il loro cammino rettilineo, talvolta ne vengono fortemente deviati. Per dar ragione di questi fenomeni il RUTHERFORD (1) pensò che la massa elettrica positiva non potesse essere distribuita in una sfera omogenea in seno alla quale nuotassero gli elttroni, ma piuttosto dovesse immaginarsi condensata nel centro della sfera. Gli elettroni allora si muoverebbero in orbite più o meno circolari intorno a questo nucleo centrale positivo come i pianeti si muovono intorno al sole.

Il NAGAOKA (2) aveva già fatta una ipotesi simile supponendo la massa positiva concentrata in un nucleo centrale, e gli elettroni ruotanti in anelli concentrici. Questo tipo di atomo ebbe perciò il nome di *Saturnian* dalla simiglianza col pianeta Saturno.

In questo modello si spiega bene come una particella α possa attraversare un atomo senza deviare, purchè non si avvicini molto al nucleo, e invece possa deviare fortemente quando entri nella zona in cui è forte l'azione del nucleo.

Ormai l'atomo del RUTHERFORD è quello che ha acquistato il maggior grado di probabilità. Sono specialmente le esperienze eseguite col passaggio di particelle alfa attraverso un'atmosfera di atomi che hanno confermato quel modello. La particella procede in linea retta per un lungo tratto, liberando un enorme numero di elettroni, finchè viene bruscamente deviata. Questo procedimento permette di concludere che lo spazio realmente occupato dai corpuscoli che costituiscono l'atomo è piccolissimo, in modo che una particella alfa può attraversare un numero grandissimo di atomi senza deviare; solo quando la particella urta in un nucleo è fortemente deviata. Permette anche di determinare le dimensioni del nucleo. Secondo le misure del RUTHERFORD le dimensioni del nucleo sono dell'ordine di 3×10^{-13} cm. Il nucleo non è

(1) RUTHERFORD, Ph. M., vol. 21, p. 669 (1911).

(2) NAGAOKA, Ph. M., vol. 7, p. 445 (1904).

dunque maggiore dell'elettrone in fatto di dimensioni, forse è anche più piccolo.

In questo infinitesimo sistema solare, che è l'atomo, abbiamo dunque un nucleo centrale, il sole, nel quale è concentrata quasi tutta la massa pesante dell'atomo, e intorno a questo un certo numero di pianeti, gli elettroni che ruotano in orbite con assi che variano da 10 a 10.000 volte le dimensioni del sole.

La forza che trattiene gli elettroni nella loro orbita circolare od elittica intorno al nucleo è la forza elettrica che si esercita tra cariche di segno opposto, ossia una forza newtoniana, direttamente proporzionale alle masse elettriche, inversamente proporzionale al quadrato delle distanze.

Quando l'atomo è completo è elettricamente neutro, quindi la carica elettrica negativa di tutti gli elettroni presi insieme deve essere eguale in valore assoluto alla carica elettrica positiva del nucleo.

Ammesso questo tipo di atomo, il primo problema che si presenta al fisico è la determinazione della carica elettrica posseduta dal nucleo centrale.

Le esperienze di RUTHERFORD sul cammino di particelle alfa attraverso un corpo permettono di determinare la deviazione che la particella subisce all'incontro con un ostacolo potente. La grandezza di quella deviazione cresce col crescere del peso atomico, ma se l'azione è di natura elettrostatica ciò significa che col peso dell'atomo cresce anche la intensità del campo deviatore, dunque dalla misura della deviazione si può dedurre la intensità di quel campo, ossia la carica elettrica del nucleo.

E, risultato veramente notevole, i numeri che così si ottengono per la carica elettrica positiva dei nuclei coincidono col numero atomico di MOSELEY [1].

Si potrebbe pensare che il nucleo non contenga soltanto cariche elettriche positive: potrebbero forse nel nucleo essere compresi alcuni elettroni la cui presenza faciliterebbe la conglomerazione delle parti di cui il nucleo stesso si compone. In questo caso la carica del nucleo sarebbe data dall'eccesso

(1) Vedi pag. 221.

di unità positive sulle unità negative. Il numero degli elettroni esterni resta sempre eguale al numero atomico.

Sulla natura del nucleo altre questioni si presentano spontanee: è esso un tutto continuo ed uniforme od è esso stesso un conglomerato di altri corpuscoli?

Nei corpi radiattivi abbiamo che i nuclei si vanno spontaneamente sgretolando emettendo nuclei di *elio*.

Il RUTHERFORD [1] si provò fin dal 1920 ad ottenere una disintegrazione artificiale dei nuclei atomici. Il metodo consiste nel lanciare contro gli atomi i proiettili più potenti che si conoscano, le particelle alfa o nuclei di elio, che dai corpi radiattivi vengono lanciati con una velocità di 10 000 kilometri al secondo. Questa velocità è 20 000 volte più grande di quella di una palla di fucile, e l'energia che la particella possiede è in proporzione alla massa 400 milioni di volte più grande. Nelle prime esperienze questi proiettili venivano lanciati attraverso un'atmosfera di azoto: l'effetto era una formazione di *atomi di idrogeno* riconoscibili dalla scintillazione che provocano sullo schermo di solfuro di zinco nelle zone in cui le particelle alfa non potevano giungere, e dal modo con cui venivano deviati dal campo magnetico. Più tardi le particelle si adoperarono a bombardare altri corpi anche solidi, e se ne ottenne la liberazione di *atomi di elio*. In questo caso le particelle liberate sono della stessa natura dei proiettili che si adoperano, ma possiedono una energia di penetrazione molto più grande e per questo si riconoscono. Questo risultato può sembrare paradossale, perchè un corpuscolo colpito da un proiettile acquista una energia più grande di quella posseduta dal proiettile stesso. Il paradosso sparisce se si ammette che l'energia che acquista la particella liberata era in parte già posseduta nel nucleo a cui apparteneva, il proiettile non ha fatto che liberare la nuova particella dai vincoli che la tenevano legata all'altra parte del nucleo.

L'effetto del bombardamento dei nuclei per mezzo di particelle alfa è dunque una specie di radiattività forzata che quei nuclei subiscono.

(1) E. RUTTERFORD. *Nuclear constitution of Atoms*. Proc. R. Soc. Luglio 1920.

I risultati delle esperienze del RUTHERFORD e dei suoi allievi conducono dunque ad ammettere che i vari nuclei atomici sono costituiti di nuclei di elio e di nuclei di idrogeno. Quando il peso atomico è un multiplo di 4 non si riesce a liberare nuclei di idrogeno, per esempio col C (12) O (16), S (32), Ca (40), Ti (48), Mn (56), Gd (64). Quando invece il peso atomico è rappresentato con un multiplo di 4 più un resto, allora si ottengono col bombardamento atomi di idrogeno a grande penetrazione, per esempio in B (11), N. (14), Na (23), A (27), P. (31).

Il nucleo di He ha dunque una stabilità tutta speciale. Se anche esso è scindibile in idrogeno, il nucleo di He deve comprendere 4 nuclei di idrogeno con 2 elettroni interni, perchè ha una massa atomica eguale a 4, e una carica elettrica positiva eguale a 2.

4. — **L'atomo di Bohr.** — Il BOHR non ha proposto un modello d'atomo nuovo ma ha adattato il modello del RUTHERFORD alle ipotesi sulla emissione delle radiazioni caratteristiche, delle quali abbiamo visto in un capitolo precedente.

Nell'atomo di RUTHERFORD gli elettroni compiono intorno al nucleo orbite del tipo di quelle che percorrono i pianeti intorno al sole. Volendo dar ragione della emissione la prima idea che si presenta è che le ruotazioni elettroniche provochino le vibrazioni trasversali dell'etere che noi ritroviamo sotto forma di raggi tanto nel campo dello spettro visibile come in quello dei raggi X.

Ma a questa ipotesi si suole opporre una difficoltà. Se l'elettrone ruotando intorno al nucleo emette una radiazione questa emissione è necessariamente connessa con una perdita di energia.

E poichè l'elettrone è contemporaneamente sottoposto ad una forza centripeta, che è l'attrazione coulombiana del nucleo, e alla forza d'inerzia che agisce tangenzialmente alla traiettoria, la perdita di energia andrebbe modificando lo stato di equilibrio dell'elettrone, e l'effetto sarebbe che esso tenderebbe a ravvicinarsi sempre più al nucleo fino a cadervi.

L'atomo in questo modo non sarebbe stabile.

Il BOHR [1] pone come postulato fondamentale che l'elettrone non emette energia con continuità durante il suo moto vibratorio, ma soltanto durante il passaggio da uno stato stazionario ad un altro. Se l'elettrone, per es., ruota intorno al nucleo compiendo un'orbita circolare può subire una brusca variazione del raggio della sua traiettoria; durante questa variazione l'elettrone emette energia.

Esistono dunque, secondo il BOHR, delle orbite stazionarie, ossia orbite che l'elettrone percorre senza consumo di energia, e sono distribuite in modo discontinuo intorno al nucleo, in modo che l'elettrone non può passare dall'una all'altra di esse con modificazione progressiva, continua, ma solo per salti bruschi che corrispondono all'emissione o all'assorbimento di uno o più quanti interi di energia [2].

L'esistenza di queste distribuzioni di orbite stazionarie è suggerita dalla natura dello spettro, specialmente degli spettri ad altra frequenza, nei quali, abbiamo visto, esistono delle serie ben definite di strie caratteristiche, le serie K, L, M,...

Il BOHR suppone dunque che gli elettroni siano distribuiti in strati discontinui intorno al nucleo, gli strati K, L, M,... A ciascuno di questi strati apparterrà un certo numero di elettroni. Possiamo per semplicità pensare al caso più semplice di orbite circolari, e allora gli strati K, L, M,... sono altrettante sfere concentriche che hanno per centro il nucleo. I raggi successivi di queste sfere sono tra loro secondo i quadrati dei numeri naturali, ossia chiamando successivamente con a_K, a_L. a_M. i raggi orbitali corrispondenti agli strati K, L, M,... si ha [3]

$$a_K : a_L : a_M : \ldots = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \ldots \tag{249}$$

A ciascuno di questi strati corrisponde una certa quantità di energia determinata dal campo, energia che potremo indicare successivamente con W_K, W_L, W_M,... Naturalmente

(1) N. BOHR, *Oh the constitution of Atoms and Molecules*, Ph. M. vol. 26, p. I, 476, 857 (1913) e Ph. M., vol. 27, p. 506 (1914).

(2) Vedi Cap. X, p. 187.

(3) Dalla formola 216 pag. 190.

gli strati più stabili saranno quelli ai quali corrisponde una energia maggiore, il più stabile sarà lo strato K, e così via.

Secondo il KOSSEL [1] il processo di eccitamento e di emissione nell'atomo di BOHR sarebbe questo. Perchè un elettrone appartenente allo strato K, che è il più vicino al nucleo possa essere allontanato fino ad uno strato, L, od M, o ecc., più esterno, si richiede che l'elettrone riceva dall'esterno una certa quantità di energia. Ciò si verifica nei fenomeni dell' assorbimento. E conforme alla teoria dei quanti la quantità di energia assorbita deve essere almeno un quanto $h\nu$ corrispondente alle condizioni dell'elettrone spostato e che deve essere presente nell'energia esterna. Quindi l' energia esterna eccitante deve essere diversa secondo che debba agire sugli elettroni dei diversi strati.

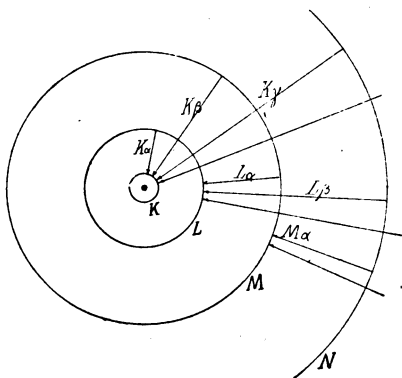



Fig. 15

Ma l'uscita di un elettrone da uno strato ha prodotto un turbamento di equilibrio che tende a ristabilirsi. Così se è uscito un elettrone dallo strato K, le condizioni di stabilità richiedono che l'elettrone, o un altro simile, ritorni allo strato da cui è partito. Questo ritorno si fa a spese del campo atomico e costituisce una emissione di energia che ci si manifesta con una vibrazione dell'etere di una determinata frequenza.

Il ritorno di un elettrone allo strato K produce una emissione corrispondente alla serie K di BARKLA, un ritorno allo strato L, una stria della serie L, e così via. Ma il ritorno allo strato K si può fare o dallo strato L, o da M, o da N e così via, così potremo avere più strie in ciascuna serie. E potremo chiamare $K\alpha$ la stria corrispondente al ritorno su K di un elettrone che era andato su L, con $K\beta$ un ritorno su K

(1) W. KOSSEL. Verh. d. Deutsc. Phys G. 1914 p. 899, e 1916 p. 339.

dallo strato M, e così via. E poichè il salto di energia da L, a K, è minore che da M a K, ossia

$$W_K - W_L < W_K - W_M$$

e poichè ciascuna di queste differenze deve essere, per l'ipotesi dei quanti, eguale ad $h\nu$, in cui h è una costante universale, così la frequenza sarà tanto più grande quanto più grande è il salto di energia, e quindi $K\nu_\beta$ sarà una stria più dura di K_α, ecc., perchè la durezza dipende dalla frequenza.

Questo è ciò che si chiama il *principio di combinazione* degli strati elettronici in relazione alla emissione.

Ma l'esperienza non dà tutte le strie che sarebbero previste da questo principio quando si considerino tutti gli strati elettronici possibili fino a quello che si suol chiamare strato limite, e non prevede tutte le strie che di fatto esistono.

A completare la teoria si è dovuto invocare un *principio di selezione* tra le possibili linee date da quello di combinazione. E anche quì si ricorre di nuovo alla ipotesi dei quanti scegliendo tra le possibili emissioni quelle per le quali la grandezza caratteristica relativa alle variazioni dell' azimut nelle orbite elittiche degli elettroni si possa esprimere con un numero intero di quanti.

D'altra parte il BOHR ha fatto ricorso ad un altro principio, quello di *corrispondenza* (1) che consiste nel farsi guidare dai concetti della meccanica classica nella scelta delle strie possibili di emissione. Secondo la meccanica classica le orbite elettroniche nei vari strati sono decomponibili in moti oscillatori con un certo numero di armonici conforme al noto teorema di FOURIER. Il ricorso a questo criterio si è mostrato finora molto fecondo.

5. — **Gli strati elettronici e la proprietà dell'atomo.** — Lo studio degli spettri caratteristici non permette una analisi completa della distribuzione degli strati elettronici se non nel caso degli atomi più semplici. Ma si può per via indiretta giungere allo stesso risultato con lo studio del potenziale

(1) A. SOMMERFELD. *Atombau u. Spektrallinien*. Cap. 5 par. 3 e aggiunta n. 10.

critico di ionizzazione ossia del potenziale che bisogna adoperare per strappare un elettrone ad un determinato strato.

I risultati più probabili sono questi.

Gli elettroni estranucleari possono distribuirsi in sette strati che si sogliono distinguere con le lettere K, L, M, N, O, P, Q, intendendo di procedere dall'interno dell'atomo verso l'esterno. I sette strati esistono solo negli atomi più pesanti.

L'idrogeno (1) e (1) l'elio (2) hanno il solo strato K.

dal litio (3) al neon (10) esistono gli strati K, L.

dal sodio (11) all'argon (18) esistono tre strati K, L. M.

dal potassio (19) al kripton (36) quattro strati K, L, M, N.

dal rubidio (37) allo xenon (54) cinque strati K, L, M, N, O.

dal cesio (55) al radon (86) sei strati K, L, M, N, O, P.

dall'elemento incognito 87 all'uranio (92) sette strati, K, L, M, N, O, P, Q.

Il numero di elettroni corrispondente a ciascuno strato non è del tutto stabile. Possiamo dire che nell'atomo di Uranio la distribuzione è la seguente

K	L	M	N	O	P	Q
2	8	18	32	18	8	6

I numeri corrispondenti ai primi sei strati sarebbero quelli propri di saturazione dello strato. Così l'elio ha lo strato K soltanto, ma saturo; il litio ha due elettroni nello strato K, ed uno nello strato L. Dal litio al neon si va sempre accrescendo di una unità il numero di elettroni dello strato L, finchè per il neon quello strato contiene 8 elettroni, e il numero 8 per lo strato superficiale di un atomo sembra essere il numero di massima stabilità.

Dal sodio comincia lo strato M e precisamente il sodio avrebbe 2 elettroni K, 8 elettroni L, 1 elettrone M. Dal

(1) I numeri in parentesi che seguono il nome dell'elemento sono i numeri atomici e indicano perciò anche il numero di elettroni extranucleari.

sodio all'argon il numero di elettroni dell'ultimo strato M va aumentando di una unità, e l'argon avrà 2 elettroni K, 8 elettroni L, 8 elettroni M.

Col potassio si forma il 4° strato N che ha un solo elettrone nel potassio, due nel magnesio,... sette nel manganese, ma non esiste un atomo con otto elettroni nello strato N. Sembra che tre strati successivi con otto elettroni non possano sussistere e quindi avvenga quì un passaggio di elettroni nello strato sottostante M per cui il ferro, il cobalto e il nickel costituiscono un gruppo attraverso il quale si stabilisce uno strato stabile M con 18 elettroni che si ritrova nel rame. Dal rame al kripton i quattro strati comprendono 2 elettroni K, 8 elettroni L, 18 elettroni M, e uno strato N con numero di elettroni che va da 1 pel rame fino ad 8 per il kripton.

Nel rubidio che segue al kripton nella serie dei numeri atomici si hanno 2 elettroni K, 8 elettroni L, 18 elettroni M, 8 elettroni N, 1 elettrone O; e dal rubidio al nuovo elemento masurium (43) gli elettroni O vanno da 1 a 7. Si verifica poi un periodo di sistemazione dello strato N con il rutenio, il rodio, e il palladio finchè nell'argento si hanno per lo strato N 18 elettroni, e 1 per lo strato O. Dall'argento allo xenon questo ultimo strato va prendendo da 1 ad 8 elettroni.

Col cesio si forma il sesto strato che comincia con 1 elettrone, il bario che segue ne ha 2, ma poi si trova il gruppo delle terre rare per le quali è difficile poter assegnare la distribuzione elettronica.

L'oro ha 2 elettroni K, 8 elettroni L, 18 M, 32 N, 18 O, e 1 elettrone P, il mercurio ha un elettrone in più nello strato P, e così via fino al radon o emanazione del radio che ha 8 elettroni P. Dall'elemento incognito con numero atomico 87 si forma il settimo strato che ha un elettrone soltanto nell'87, 2 nel radio, 3 nell'attinio ecc. fino a 6 nell'uranio.

Se distribuiamo gli elementi secondo il numero atomico crescente nella forma periodica di MEYER e MENDELEYEFF vengono a trovarsi nella 1ª colonna tutti gli elementi che hanno nello strato esterno un solo elettrone, nella 2ª colonna quelli che ne hanno due, e così di seguito.

La tabella riportata quì è arbitrariamente completata mettendo in casella anche le terre rare.

Tavola periodica di Mendelejeff

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1 H	2 He									
3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 Fl	10 Ne			
11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 Ph	16 S	17 Cl	18 Ar			
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn		26 Fe	27 Co	28 Ni
29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr			
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Ms		44 Ru	45 Rh	46 Pd
47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	54 Xe			
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61				
62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Ds	67 Ho	68 Er				
69 Tu	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Rn		76 Os	77 Ir	78 Pt
79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85	86 Rd			
87	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Bv	92 U					

La distribuzione suggerisce subito la relazione che esiste tra le proprietà chimiche degli elementi e la natura degli strati elettronici, specialmente dello strato esterno. Gli elementi della colonna I sono metalli monovalenti e quelli della II sono metalli bivalenti, e così via finchè vanno diminuendo le proprietà metalliche col procedere da sinistra verso destra, e vanno invece manifestandosi quelle metalloidiche. Gli elementi della colonna VII sono metalloidi monovalenti, quelli della colonna VIII sono invece gas inerti. Se teniamo presente che le valenze dei metalli sono elettropositive perchè nell'elettrolisi il ione metallico viene attirato dal catodo, mentre quelle dei metalloidi sono elettronegativi, possiamo facilmente dar ragione delle valenze atomiche.

Poniamo come principio che ogni atomo tende a possedere strati elettronici completi, ossia corrispondenti alla maggior stabilità possibile, e che lo strato esterno è stabile quando possiede 8 elettroni. Allora gli elementi della prima colonna i cui atomi hanno un certo numero di strati elettronici completi, e uno strato esterno incipiente con un solo elettrone, tendono facilmente a perdere l'unico elettrone esterno per restare con i soli strati completi.

Quando l'atomo che primitivamente era neutro, ha perduto un elettrone le unità elettriche positive che possiede il nucleo superano di una unità le cariche negative degli elettroni ruotanti intorno al nucleo, e quindi l'atomo acquista una valenza elettropositiva.

Analogamente per i corpi della seconda colonna, tenderanno a perdere i due elettroni esterni acquistando così una doppia valenza elettropositiva. E così via.

Gli elementi della settima colonna tenderanno anche essi ad uno strato esterno elettronico completo, ossia di otto elettroni, e possono raggiungerlo assumendo un elettrone in più o dagli atomi vicini, o tra gli elettroni vaganti. Con ciò si forma un eccesso di una carica elettrica negativa nell'atomo, ossia una monovalenza elettronegativa.

E procedendo verso sinistra si avrà per gli elementi della sesta colonna una bivalenza negativa, e così via.

Per gli elementi della quarta e della quinta colonna la tendenza ad avere lo strato elettronico esterno completo si

può esplicare in due modi, o perdendo i quattro, o cinque, elettroni dell'ultimo strato incompleto che hanno, o assumendo i quattro, o tre, elettroni che mancano a completarlo. Nel primo caso acquistano una tetravalenza, o pentavalenza positiva, con proprietà metalliche, nel secondo una tetravalenza o trivalenza negativa con proprietà metalloidiche.

Anche l'*affinità* tra gli elementi delle prime colonne con quelli delle ultime risulta giustificata dalla stessa tendenza a completare gli strati elettronici esterni. Mentre un atomo di sodio tende a perdere un elettrone, quello del cloro tende ad acquistarlo, quindi l'accoppiamento di un atomo di sodio con uno di cloro satura entrambe le tendenze. E così nei casi analoghi, e anche nelle bivalenze e trivalenze ecc.

Si spiega così facilmente anche la natura inerte dei gas nobili, il neon, l'argon, il kripton, lo xenon, il radon. Essi posseggono strati elettronici completi, quindi hanno un grado di stabilità molto grande, e non acquistano valenze, e non manifestano affinità.

6. — **L'atomo magnetico**. — Allo scopo di spiegare la formazione di spettri di linee in serie, come sono espressi nelle formole di BALMER e di RYDBERG, il RITZ [1] immaginò dapprima un modello meccanico capace di dare vibrazioni del tipo di quelle delle serie citate, e mostrò poi come un sistema costituito da un elettrone ruotante intorno ad un asse magnetico, in un piano ad esso normale, corrispondeva pienamente al modello ideato.

Un tale sistema sarebbe secondo il RITZ l'elemento dell'atomo. L'atomo contiene uno o più di tali sistemi elementari tutti eguali fra loro, coassiali, e connessi polo a polo.

Le vibrazioni degli spettri in serie sarebbero dovute puramente a forze magnetiche. Questo eviterebbe la difficoltà che si suole incontrare negli altri sistemi, e che fu rilevata dal RAYLEIGH, che cioè i sistemi considerati danno sempre espressioni che contengono il quadrato della frequenza, mentre questa dovrebbe comparire solo alla prima potenza. Le varie linee dello spettro sarebbero date nella teoria di RITZ da campi diversi ottenuti coll'accoppiamento di vari magneti elementari.

(1) W. RITZ, C. R. 144, p. 634 (1907); Ann. d. Phys., 25, p. 660 (1908).

Il *magnetone* di WEISS (1) corrisponde al magnete elementare di RITZ. L'idea del magnetone è sorta così. Le sostanze, secondo la teoria ormai più approvata, sono spontaneamente tutte magnetiche. Ma la magnetizzazione propria non si manifesta, eccetto casi speciali, se non quando agisce un campo esterno. Ciò si comprende perchè senza questa azione i singoli magneti, siano pure atomi o molecole, sono orientati indifferentemente in tutti i sensi e le azioni si compensano. Ma se interviene un campo esterno i piccoli magneti prendono la stessa orientazione e le azioni si sommano. In questo caso il momento di ciascun magnetino, ossia il prodotto dell'intensità di un polo per la distanza fra due poli, si può determinare dividendo il momento di tutta la massa per il numero dei magnetini.

WEISS e KAMERLING ONNES (2) poterono determinare fino dal 1905 il momento dell'atomogrammo del ferro e del nichel, operando a temperature molto vicine allo zero assoluto, perchè soltanto in quelle condizioni si può ottenere che l'energia cinetica delle molecole non si opponga alla completa orientazione di esse. Questa perfetta orientazione è necessaria perchè soltanto quando tutti i magneti sono paralleli il momento di tutta la massa è uguale alla somma scalare dei momenti elementari: in caso diverso la somma si dovrebbe fare col metodo vettoriale come per le forze. Il WEISS studiando sui risultati ottenuti trovò che i valori ricavati per l'atomogrammo di ferro e quello di nichel si potevano esprimere come multipli di uno stesso numero. Questo numero poteva essere una costante per tutti i corpi, sicchè il momento grammoatomico di qualunque sostanza sarebbe un multiplo di quel momento. Se dall'atomogrammo si passa all'atomo, dividendo per il numero N di AVOGADRO, la grandezza che si ottiene sarebbe il *momento del magnete elementare* costitutivo degli atomi.

A questo momento è stato dato il nome di *magnetone*. Il suo valore ricavato dal momento molecolare del ferro e del nichel è di

250) $$16{,}4 \times 10^{-22} \ .$$

(1) Cfr. P. WEISS, in *Les idées modernes* etc., pag. 332 segg.

(2) Journ. de Phys. 4ª serie, t. IX, p. 555 (1910).

L'atomo di ferro contiene 11 magnetoni, quello di nichel ne contiene 3.

Esperienze ulteriori fatte per determinare il momento atomico di altri elementi sembrano aver confermato che tali momenti sono multipli del magnetone.

I magneti elementari che costituiscono l'*atomo* di RITZ sono quelli il cui momento è un magnetone.

Dalle costanti che compariscono nelle leggi di BALMER e di RYDBERG si deduce che il campo prodotto da un polo di un magnete elementare misurato ad una distanza eguale alla lunghezza del magnete stesso deve essere

$$\frac{\mu}{\varepsilon^2} = 1,168 \times 10^9$$

in cui μ è la massa magnetica di un polo, ed ε la lunghezza del magnete. Se il magnetone corrisponde al magnete di RITZ il momento di questo deve essere il valore calcolato dal WEISS. Deve dunque essere

$$\mu\varepsilon = 16,4 \times 10^{-22} .$$

Se ne deduce che la lunghezza ε del magnete elementare di RITZ deve essere

$$\varepsilon = 1,12 \times 10^{-10} \text{ cm.} \tag{251}$$

Se si confronta questo valore con le dimensioni dell'elettrone che sono dell'ordine di 10^{-13} si vede come l'elemento di RITZ è molto più grande; e se si paragona alle dimensioni dell'atomo si verifica che possono esistere nell'atomo un numero ancora molto grande di magneti elementari allineati e congiunti polo a polo come richiede la ipotesi di RITZ.

Come osservò il POINCARÉ il magnete elementare del RITZ, o, se così vogliamo chiamarlo, il magnetone, è in sostanza un vortice prodotto da elettroni rotanti. Il modello spiega molto bene l'emissione di linee a serie. Non mancano però obbiezioni molto forti a questo modello di atomo, come è stato mostrato dal VOIGT.

7. — Il criterio di specificazione degli atomi. — Tornando al modello più probabile dell'atomo possiamo dire che è un edificio costituito da un nucleo e da elettroni che gli ruo-

tano intorno, e che il nucleo è esso stesso composto di elementi negativi elettroni, e di elementi positivi che si riducono a corpuscoli che non sono altro che nuclei di idrogeno, e che sogliono oggi chiamarsi protoni. Tuti i corpi sono dunque in fine costituiti di elettroni e protoni.

Sogliamo dire che gli atomi di uno stesso corpo elementare sono tutti eguali fra loro. Con ciò non si può intendere che nessun elemento possa cambiare. Per ciò che riguarda le grandezze atomiche si può ragionevolmente ammettere che esse possano oscillare intorno ad un valor medio con la legge stessa di distribuzione degli errori (1). Per quanto oggi si conosce sulla struttura atomica possiamo aggiungere che anche il numero di elettroni esterni al nucleo può avere alcune oscillazioni passando da un atomo all'altro della stessa specie. Raramente anzi lo strato più esterno di elettroni contiene il vero numero di elettroni che richiederebbe la carica elettrica del nucleo, ossia il numero atomico, e le valenze positive o negative degli atomi corrispondono appunto a deficienza o ad eccedenza di elettroni nello strato esterno.

D'altra parte alcune delle grandezze atomiche non sono specifiche di un determinato elemento: esistono elementi diversi che hanno lo stesso peso atomico, ed esistono atomi con lo stesso numero atomico ma con peso diverso e che perciò diciamo appartenere a corpi diversi.

Il criterio di specificazione degli atomi sarà quel complesso di proprietà atomiche che è necessario e sufficiente per definire una determinata specie di atomi.

Intanto è certo che la parte più caratteristica di un atomo è il suo nucleo. Indichiamo con p il numero di protoni od elementi positivi che entrano a far parte del nucleo, con n quello degli elettroni od elementi negativi interni al nucleo, con e_K, e_L, e_M,... i numeri di elettroni distribuiti rispettivamente negli strati K, L, M,... Assumiamo come unità di peso il peso di un protone, e trascuriamo il peso degli elettroni perchè anche nel caso che si debbano considerare come ponderabili il peso complessivo di tutti gli elettroni con-

(1) Vedi G. G. *La distribuzione statistica delle grandezze fisiche*. Atti d. Pont. Acc. d. Sc. Anno LXXV, sess IV (1922).

tenuti in un atomo non raggiungerebbe un decimo del peso di un protone. Allora il peso atomico di un elemento verrebbe rappresentato da

$$P = p$$

e se indichiamo con π il peso in grammi di un protone il peso in grammi di un atomo sarà:

$$P = \pi p$$

Il numero atomico che esprime la carica elettrica positiva del nucleo sarà evidentemente espressa da

$$N = p - n \, ,$$

e se l'atomo è completo con i suoi elettroni esterni si dovrà avere che

$$p - n = e_K + e_L + e_M + \ldots \qquad 252)$$

Ciò premesso possiamo nel modello atomico considerato assegnare la natura delle proprietà atomiche.

Il *peso* atomico dipende esclusivamente dal numero di protoni esistenti nel nucleo. Ma restando fisso il numero può variare nell'atomo il numero n e conseguentemente i numeri degli elettroni distribuiti negli strati esterni. Il peso atomico non basta dunque a specificare l'atomo.

Il *numero atomico* dipende dalla differenza p-n, ma esistono infinite coppie di numeri la cui differenza è costante. Il numero atomico non basta dunque da solo a specificare l'atomo. E gli isotopi infatti non si possono più considerare come appartenenti ad una stessa specie, benchè abbiano in comune gran parte delle proprietà atomiche.

Le *dimensioni* atomiche dipendono evidentemente dal numero di strati elettronici distribuiti attorno al nucleo, non possono quindi costituire una proprietà caratteristica.

Il *calore atomico* è connesso col peso atomico, secondo la legge di Dulong e Petit.

La *conducibilità* calorifera ed elettrica sarebbe legata alla mobilità dei corpuscoli dell'atomo, e più specialmen-

te degli elettroni dello strato più esterno. E' dunque una proprietà comune a tutti gli atomi che hanno lo strato esterno incompleto.

E analogamente le altre *proprietà elettriche* dipendono dalla stabilità e dal numero degli strati elettronici.

Le *proprietà magnetiche* interessano più da vicino il nucleo e variano quindi col numero di protoni e di elettroni che lo costituiscono.

Le *proprietà luminose* dell'atomo si possono ridurre allo spettro di emissione. E nello spettro di emissione quello che più propriamente è caratteristico dell'atomo è lo spettro ad alta frequenza che è senza dubbio connesso con i moti periodici dei corpuscoli subatomici, mentre lo spettro a grande lunghezza d'onda dipende anche dai moti dei corpuscoli maggiori. Indipendentemente dunque dalla teoria che si vuol seguire per dar ragione della emissione è certo che lo spettro ad alta frequenza degli elementi dipende dal numero e dalla distribuzione degli elettroni negli strati avvolgenti il nucleo. E a sua volta questa distribuzione dipende dalla costituzione del nucleo in modo che assegnata una coppia di valori p ed n i due numeri di protoni e di elettroni che entrano a far parte del nucleo, la distribuzione degli elettroni negli strati esterni, ossia la serie dei numeri e_K, e_L, e_M,... resta individuata con soli criteri statici.

Finalmente quanto alle proprietà chimiche dell'atomo la *valenza* si determina per la perdita di qualche elettrone esterno o per l'acquisto di qualche elettrone al disopra del numero richiesto dalla carica del nucleo: l'uno e l'altro caso sono conseguenza della incompletezza dello strato elettronico estremo, e le stesse proprietà sono comuni agli atomi che appartengono allo stesso gruppo nella classificazione di MENDELEJEFF. *L'affinità* è una conseguenza della valenza per cui l'atomo tende a combinarsi con uno o più altri di altra specie per costituire un complesso stabile. Se qualche cosa di più include il concetto di affinità non può essere che una qualità del nucleo.

Ciò che dunque esiste nell'atomo di veramente caratteristico è la costituzione del nucleo con un determinato numero di protoni e un determinato numero di elettroni. Si può dunque asserire che *criterio*

necessario per la specificazione dell'atomo è la determinazione della coppia di numeri p ed n, ossia dei due numeri di protoni e di elettroni che entrano nella costituzione del nucleo.

Ma si può ritenere che questo criterio è anche *sufficiente*. Difatti data una determinata coppia di valori p ed n il nucleo che ne risulta, e conseguentemente l'atomo che esso forma è definito tanto per il peso atomico che per il numero atomico, e quindi con tutte quelle proprietà che ne derivano. Può dubitarsi soltanto se siano possibili distribuzioni diverse dei corpuscoli p ed n nel nucleo, perchè distribuzioni diverse potrebbero condurre a proprietà magnetiche diverse e a diverse distribuzioni di strati elettronici. Ma le possibili distribuzioni dei corpuscoli p ed n hanno necessariamente diverse stabilità, ed ogni sistema di questo tipo tende necessariamente alla distribuzione di massima stabilità. Tutte le altre forme atomiche che potrebbero dunque determinarsi con una data coppia di valori p ed n sarebbero necessariamente forme transitorie, e quindi senza importanza nello studio dei corpi naturali, almeno per lo stato attuale della nostra conoscenza.

Possiamo dunque assumere come criterio di specificazione degli atomi la costituzione del loro nucleo con un determinato numero di protoni e un determinato numero di elettroni. La costituzione del nucleo richiede una determinata distribuzione di strati elettronici con tutte le proprietà atomiche conosciute.

8. — **Trasformazione di atomi**. — L'edificio atomico ha senza dubbio una stabilità molto grande perchè in tutti, o quasi tutti i fenomeni che conosciamo, nell'analisi o nella sintesi dei corpi, gli atomi tornano sempre a presentarsi nella stessa forma con le stesse proprietà di grandezza, di peso, di forze. Ma, per quanto grande, pure la stabilità dell'atomo non può essere illimitata, anzi in alcuni casi, come nei corpi radiattivi, assistiamo ad uno sgretolamento spontaneo dell'atomo, in altri sappiamo provocarlo.

Ed allora, se veramente gli elementi di cui sono costituiti sono gli stessi per tutti gli atomi, non deve essere impossibile che da atomi di un corpo elementare, o di più cor-

pi elementari, si giunga ad ottenere atomi di uno o più elementi diversi da quelli che sono intervenuti nel processo.

Gli esempi delle trasformazioni radiattive non devono essere le sole possibili. I corpi radiattivi si comportano in sostanza come se fossero corpi composti; il loro atomo si scinde in due o più atomi di altri corpi elementari, e soltanto in un numero ben limitato di modi.

Uno dei corpi che sembrerebbe più facile ad ottenersi dovrebbe essere l'idrogeno, eppure non si ottiene dai corpi radiattivi, o almeno i pochi casi in cui se ne è avuto traccia non sono bene accertati.

Esistono però una serie di altre ricerche e di studi che sembrano confermare le previsioni circa la trasformazione di atomi, e la costruzione di corpi elementari ottenute col frantumamento di altri.

Il RAMSAY iniziò una serie di ricerche che, quantunque non si può dire abbiano dato fin qui risultati definitivi, tuttavia non possono essere trascurate.

Egli ricorreva, per la frantumazione degli elementi, all'azione degli atomi di elio. Questi, che non sono altro che particelle α, possiedono, come sappiamo, un'energia grandissima, per cui passano con grande facilità attraverso gli atomi dei corpi e li disgregano, e non si arrestano se non dopo avere compiuto un'opera di distruzione molto vasta. E' dunque il mezzo più potente che si conosca per la demolizione di sistemi così stabili come gli atomi. Ma da questa demolizione, in condizioni opportune, e date le azioni scambievoli che possono esercitare tra loro gli elementi che costituivano l'atomo, possono sorgere altri edifici più o meno complessi, altri atomi.

I risultati più importanti e più accertati che il RAMSAY e i suoi collaboratori hanno ottenuto, sono riassunti in una conferenza da lui tenuta alla Società chimica italiana in Roma (1). Egli è riuscito a costruire il *neon* dall'azione dell'emanazione del radio, sull'acqua. Sembra che in quest'azione un atomo di elio si unisca ad uno di ossigeno e diano il neon. Il peso atomico di questo elemento è 20, ed

(1) RAMSAY, Rend. Soc. chim ital. serie II, v. 5, p. 145 (1913)

è appunto eguale al peso di un atomo di ossigeno (16) più uno di elio (4).

L'azione dell'elio sullo zolfo ha dato argon, e questo stesso elemento si è ottenuto facendo agire l'idrogeno sullo zolfo. Alcuni sali di rame in soluzione trattati con radon hanno prodotto litio.

Anche i raggi catodici possono dare effetti analoghi. Così la loro azione sul vetro in presenza di idrogeno ha prodotto elio e neon, mentre agendo sul selenio sembrano aver sviluppato idrogeno, mercurio, cripton.

L'azione del niton poi su alcuni corpi semplici come silicio, zirconio, titanio e torio sembrano aver prodotto anidride carbonica.

Non tutti questi risultati sono egualmente certi, ma di alcuni di essi, a quanto affermava il RAMSAY, non si può dubitare.

Recentemente altre ricerche ed altri risultati sono stati ottenuti che, se non potranno avere una importanza pratica hanno però un valore scientifico molto grande.

Attualmente vari fisici lavorano nella trasformazione di mercurio in oro. È l'antico problema degli alchimisti che oggi torna nell'ambito di laboratori scientifici con ben più grande probabilità. Le ricerche del NAGAOKA tendono a modificare il nucleo dell'atomo di mercurio il cui numero atomico è 80 e il peso atomico 200,61 in modo da provocare una radiattività artificiale. Se si riesce a far uscire da quel nucleo una particella α e una particella β, il numero atomico scenderebbe a 79 che è quello corrispondente all'oro, e il peso atomico si avvicinerebbe a 197 che è circa quello dell'oro. Il NAGAOKA (1) sembra esservi riuscito facendo agire sugli atomi di mercurio un intenso campo elettrico.

9. — **La struttura delle molecole** — Le leggi delle combinazioni chimiche ci danno i rapporti in peso secondo i quali i corpi semplici si combinano, e, se ammettiamo il passaggio dai pesi atomici relativi a quelli assoluti, possiamo assegnare anche in grammi il peso delle molecole, e il numero

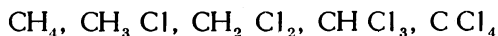
(1) H. NAGAOKA. *Preliminary Note on the Transformation of Mercury into Gold.* Nature 116 p. 95. (1925)).

e il peso degli atomi semplici che esse contengono. Le proprietà chimiche dei corpi composti, le valenze dei singoli elementi, e le sostituzioni di alcuni di essi con altri atomi hanno permesso in molti casi di assegnare la struttura del sistema molecolare. Questo suppone però che gli atomi conservino in qualche modo la loro individualità nell'entrare a far parte della molecola, e non soltanto nell'analisi o nella sintesi, ma anche nella molecola già costituita.

Abbiamo molte buone ragioni per asserire ciò. Il fatto che da una molecola si ottengono nell'analisi gli atomi elementari che sono intervenuti nella sintesi non è una prova, ma è un buon indizio.

La legge di NEUMANN (1) sul calore molecolare suggerisce direttamente l'idea che gli atomi sussistano distinti nella molecola.

Più convincenti sono tutti i fatti di sostituzione di atomi nelle molecole dei corpi composti. Un bell'esempio di sostituzione si ottiene coll'azione della luce sopra un miscuglio di metano (CH_4) e cloro. Ciascuno degli atomi di idrogeno presenti nel metano può essere successivamente sostituito da un atomo di cloro. Così si ottengono i vari composti:

$$CH_4,\ CH_3\,Cl,\ CH_2\,Cl_2,\ CH\,Cl_3,\ C\,Cl_4$$

e tutti questi sussistono contemporaneamente nel miscuglio; la struttura molecolare è la stessa per tutte cinque le specie.

Le formole di costituzione, ossia i modelli di struttura molecolare che i chimici assegnano, permettono anche in molti casi di prevedere le sostituzioni possibili, e dimostrano le proprietà di molti corpi specialmente nei casi di isomerismo.

Un altro fatto che conferma l'ipotesi si ha nello studio spettroscopico delle sostanze composte. Si manifestano quasi sempre gli spettri caratteristici delle sostanze elementari, il composto non dà per conto suo se non raramente uno spettro caratteristico, talvolta si manifesta con piccole modificazioni, eppure non sempre si può asserire che si abbia una vera separazione degli elementi, ossia una decomposizione.

(1) Vedi pag. 25.

Tutte queste sono certo buone ragioni.

Ma anche qui gli ultimi studi sembrano dare qualche cosa di più che semplici argomenti di convenienza, sembrano dare una vera dimostrazione di una permanenza degli atomi nelle molecole.

Già lo SVEDBERG (1) proponeva un argomento per la discontinuità dei gas dalla analogia con l'elio che si ottiene dalle particelle alfa emesse dal radio, e per la permanenza degli elementi nel composto della permanenza delle proprietà caratteristiche del radio nel cloruro di radio. La disgregazione dell'atomo di radio, con quello sviluppo enorme di energia, si compie qualitativamente e quantitativamente anche nel cloruro di radio. Ciò dimostra che la molecola del radio è conservata integralmente anche nel cloruro. Bisogna osservare che qui non si tratta di decomposizione chimica. Il disfacimento della molecola del radio non è una decomposizione perchè non ne segue le leggi. Nessun agente esterno modifica il fenomeno radiattivo, nè la luce, nè il calore, nè il campo magnetico, nè il campo elettrico; mentre dovrebbero modificarlo se fosse decomposizione. Non si ha dunque decomposizione del radio, e molto meno del cloruro, perchè nessun nuovo agente è comparso, e quindi non si può dire che le proprietà del radio ricompariscono quando il cloruro si decompone, come si potrebbe asserire in casi analoghi.

Finalmente gli studi dei BRAGG sui cristalli, come si è visto nel capitolo XI, ci mostrano gli atomi totalmente separati fra loro. I nuclei che riflettono i raggi X, anche nei corpi composti, non possono essere che gli atomi, come dimostrano le esperienze, e quegli atomi sono lontani fra loro; talvolta un atomo di un elemento è proprio a metà di distanza da due atomi di un altro elemento appartenenti a molecole diverse in modo tale che non si sa se si debba assegnare ad una molecola piuttosto che ad un'altra.

D'altra parte la molecola ha un modo di agire proprio, un complesso di proprietà che non sono quelle degli elementi che la compongono, in altri termini ha una unità propria e,

(1) The SVEDBERG *Struttura e forma delle molecole.* Scientia 9 p. 174 (1915).

quindi una natura propria, è un individuo nuovo e non un semplice accoppiamento di individui.

Questa apparente contraddizione può, per il problema filosofico, spiegarsi in due modi: o gli elementi che permangono vengono attuati dalla forma sostanziale del composto che virtualmente fa le parti delle forme sostanziali perdute dagli elementi, o gli elementi conservano la loro forma sostanziale, ma entrando a far parte di un ente superiore vengono ad agire sotto l'influsso della forma sostanziale del composto. In questo secondo caso si verrebbe ad ammettere la possibilità della coesistenza di più forme sostanziali sul composto, ma di grado diverso, e in modo che le inferiori ubbidiscono alle superiori, e la forma del composto come tale è unica. Nella materia inorganica i gradi diversi che conosciamo sono: l'etere, il corpuscolo, l'atomo, la molecola.

CONCLUSIONE

Lo studio delle molecole, degli atomi, degli elettroni è lo studio degli ultimi elementi della materia nei gradi diversi in cui ci si presenta nella costituzione dei corpi inorganici.

Nello studio del problema fisico della costituzione dei corpi le conclusioni a cui ci sembra si possa giungere nel processo sperimentale si possono riassumere così:

I corpi inorganici conservano la loro natura con tutte le loro proprietà fino alle ultime particelle che chiamiamo *molecole*. I corpi di dimensioni visibili conservano la loro struttura molecolare. Ce ne persuadono le leggi chimiche, le teorie cinetiche, le leggi dell'energia e molti fatti sperimentali che direttamente ce ne mostrano l'esistenza, come i moti di Brown, i fenomeni elettrici, elettrolitici, e finalmente le esperienze dei Bragg sui cristalli.

Le molecole constano di un numero limitato e determinato di atomi. Ce lo dimostrano le leggi chimiche, i fenomeni dell'elettrolisi, le proprietà stesse dei corpi composti.

Gli atomi diversi che entrano a far parte di una molecola sembrano conservare la loro entità distinta anche nella molecola già formata. Ne abbiamo prove nella legge di Neumann per il calore molecolare, nelle proprietà dei composti circa le modificazioni di sostanze per spostamento, nel fatto che da un corpo composto si ricavano sempre gli atomi che lo hanno formato, e negli spettri di emissione emettono sempre le linee caratteristiche di ciascun elemento, e finalmente ce lo mostrano ancora le esperienze dei Bragg perchè non sembrano potersi spiegare i fenomeni da essi verificati se non ammettendo che i centri di riflessione nei cristalli sono i singoli atomi, e quindi che gli atomi restano *distinti* e *distanti* fra loro nella molecola in cui sono.

L'atomo è un sistema composto e che possiede un forte grado di stabilità. Questa però è tanto minore quanto più grande è il peso dell'atomo, e i corpi che hanno il maggior peso atomico conosciuto hanno atomi poco stabili, anzi atomi che spontaneamente si disgregano.

La disgregazione del'atomo può essere spontanea o provocata. È spontanea nei corpi radiattivi, provocata nella scarica nei tubi a gas rarefatti e nei fenomeni di ionizzazione. In tutti questi casi i corpuscoli che si manifestano come effetto della disgregazione sono corpuscoli carichi di elettricità negativa, con una massa d'inerzia molto più piccola degli atomi, e sempre eguali per tutti i corpi. Questi corpuscoli od elettroni si manifestano dunque come un costitutivo dell'atomo: di tutti gli atomi. Atomi a peso atomico maggiore contengono un maggior numero di elettroni. Contemporaneamente tutti gli atomi che si manifestano come elettricamente neutri devono contenere un ugual numero di cariche elettriche positive, che sembrano inerenti alla massa materiale dell'atomo, mentre la massa degli elettroni sembra tutta di origine elettromagnetica. Ma anche la parte pesante dell'atomo può disgregarsi in corpuscoli minimi, elementari, che posseggono una unità di carica elettrica positiva, i protoni.

Così nel processo d'analisi dai corpi di grande mole si discende alle molecole, da queste agli atomi, dagli atomi agli elettroni e ai protoni. In questo processo il numero delle specie diverse va diminuendo rapidamente. I corpi di grande mole sono in numero immensamente grande pur essendo finito, il numero di molecole di composizione chimica specificamente diversa è molto grande ma senza paragone più piccolo del numero dei precedenti. Se scendiamo agli atomi il numero delle specie conosciute è, non solo numerabile e finito, ma relativamente piccolo, all'incirca un centinaio di specie e finalmente i corpuscoli ultimi sono di due specie soltanto: i corpuscoli negativi, e quelli positivi. Questo processo di analisi è dunque un processo verso l'unità.

Ma quale sia la natura di questi ultimi elementi rimane ancora una incognita. Tanto gli elettroni che i protoni sono sedi di fenomeni elettromagnetici.

L'elettrone è il corpuscolo più connesso al fenomeno

della emissione, è un vero corpuscolo e d'altra parte quando si cerca quale sia la vera massa materiale di questo elemento non si trova niente, tutta la sua inerzia apparisce di origine elettromagnetica. Non è dunque a quanto sembra altro che etere, ma un elemento singolare di etere, un nodo dell'etere, come diceva il LODGE, o forse un vortice di etere. Dall'elettrone sembra dunque potersi scendere direttamente all'etere.

Il protone è l'elemento positivo, pesante. Ma che cosa è questa nuova proprietà: il peso, che non troviamo nell'etere, e sembra sfuggirci nell'elettrone? È forse anche qui l'inerzia dovuta all'etere che trasporta seco il corpuscolo positivo? Ma allora d'onde viene la massa pesante? Come mai la materia da imponderabile come è l'etere, diventa ponderabile? D'onde viene il peso, che cos'è questa forza di attrazione che s' esercita sopra questi elementi singolari dell'etere?

Tutte queste domande restano ancora — e chi sa per quanto tempo ancora — senza risposta. È pur grande il cammino che resta a fare per strappare anche solo alla natura inorganica i suoi misteri. Quello che resta fisso è che la materia ha la sua estensione e la sua inerzia e nella forma ordinaria che prende nei corpi essa è pesante ossia sottoposta alla gravità; sulla sua intima natura sappiamo ben poco. Bisognerebbe poter conoscere la natura dell'etere che è anche esso materia inerte, e come si passa dall'etere ai corpi pesanti.

Nondimeno, molto si è fatto, molto si è conquistato. Le difficoltà che i fisici teorici o razionali sollevavano contro i sistemi della fisica sperimentale si sono andate dileguando innanzi all'evidenza dei fatti.

La costituzione corpuscolare della materia non è più una difficoltà per il filosofo. Il continuo, che è richiesto perchè la estensione non sia un semplice concetto astratto, si salva sempre negli ultimi elementi dei corpi, e nell'etere in cui tutti sono immersi. L'esistenza dell'etere è tanto certa come è quella dell'aria, l'affermazione è del RUTHERFORD; è sostanza materiale perchè è esteso ed inerte, si manifesta con una densità enorme rispetto a quella dei corpi appunto perchè riempie tutto, a differenza dei corpi pesanti che occu-

pano solo una parte minima del volume chiuso dalla loro superficie.

L' unità nei corpi si riconosce dalla unità di azione. Anche quando atomi diversi si collegano per formare un composto chimico, pur conservando la loro individualità costituiscono un sistema con proprietà caratteristiche che si distinguono da quelle degli elementi che ne fanno parte.

Quando il fisico assegna gli atomi come costituitivi dei corpi, e gli elettroni e i protoni come costituitivi degli atomi non intende avere assegnato i principî dei corpi nel senso in cui li ricerca il filosofo.

Per il filosofo i principî dei corpi non possono essere corpi; mentre gli elementi di cui parla il fisico sono corpi, l'atomo è corpo, gli elettroni e i protoni sono corpi, l'etere è ancora materia nel vero senso di sostanza completa e composta dei filosofi perchè anche l'etere è inerte, è esteso, è attivo. Tutto il sistema filosofico sulla natura della materia e dei corpi resta dunque saldo, e il problema fisico resta ben distinto dal problema filosofico.

Ma tanto il fisico quanto il filosofo sono egualmente interessati in queste ricerche sulla natura dei corpi. Questa materia che ci circonda, e che ci appare così inerte, quali mirabili edifici e quali stupendi meccanismi nasconde nel segreto delle sue parti più piccole! È la sapienza del CREATORE che ci si rivela nelle meraviglie che ha diffuso tanto negli astri che si librano nei cieli immensi, come nei corpuscoli che si agitano negli spazi infinitesimi.

INDICE DEGLI AUTORI

INDICE DELLE MATERIE

F

Q

R

S